

RHEOLOGY of POLYMERS

EDWARD T. SEVERS

SPENCER CHEMICAL COMPANY



REINHOLD PUBLISHING CORPORATION

NEW YORK

CHAPMAN & HALL, LTD., LONDON

РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Э. Т. СЕВЕРС

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
М. Г. БЛЮМЕНТАЛЯ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
А. Я. МАЛКИНА ■

ИЗДАТЕЛЬСТВО
„ХИМИЯ“
МОСКВА • 1966

В книге в популярной форме рассказано об основных закономерностях и аномалиях, наблюдаемых при изучении реологических свойств полимеров для важнейших случаев их применения. В ней без сложного математического аппарата рассмотрены физико-химические основы деформации в расплавах, твердых полимерах, дисперсиях и растворах. Приведены многочисленные примеры из практики, когда знание реологических особенностей поведения этих систем оказывается решающим для их правильного использования.

Книга представляет интерес для широкого круга инженерно-технических и научных работников, занимающихся переработкой и применением полимерных материалов. Она может быть использована также студентами соответствующих вузов.

◆ ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Предлагаемая вниманию советского читателя книга Северса «Реология полимеров»—необычна. Это не популярная брошюра, не монография и не учебник, хотя в ней есть черты и одного, и другого, и третьего. В книге довольно просто (хотя и не всегда), а главное—интересно (и для интересующихся доступно) рассказывается о том, как в различных областях техники и быта, связанных с применением пластмасс, иногда самым неожиданным образом оказываются существенными реологические свойства полимеров. Еще десять лет назад о реологии полимеров знали очень немногие, лишь крайне ограниченное число специалистов, и даже сам термин «реология» стал знакомым широкому кругу людей, занимающихся полимерами, только в самые последние годы. Сейчас реологией полимеров интересуется множество людей разных специальностей.

Книга написана не всегда ровно: тонкие и иногда неожиданные наблюдения и рассказы об оригинальных и интересных опытах соседствуют с довольно поверхностным описанием роли реологических свойств полимеров в некоторых важных технологических процессах, а о многих вещах вообще не сказано ни слова. Но ведь эта книга—не учебник. Очевидно, выбор тем определялся личными вкусами и интересами автора. Для нас особенно ценно то, что автор является специалистом в этой области и пишет больше всего как раз о том, чему в советской (да и в мировой) научной литературе уделяется меньше всего внимания, главным образом из-за сложности этих вопросов. Основное, что хочет автор,—это попытаться заложить твердый фундамент общетеоретических представлений там, где пока царит технологическая «кухня» и где метод проведения многочисленных опытов типа «смешал—попробовал—плохо—выбросил—снова смешал—попробовал...» заменяет разумный подход по

принципу «сначала подумал, что нужно получить, а потом сделал, зная, что получится».

Но автор не только специалист в определенной, очень узкой области, он хорошо знаком со всем кругом вопросов, касающихся реологии полимеров. Поэтому ему удалось хорошо представить общую картину состояния этой области, пожалуй, за исключением вопросов, связанных с механикой полимеров. О том, каков стиль этой книги, довольно точно говорит эпиграф к ней. Действительно, автор пишет ясно и полностью обходится без применения математического аппарата. Это хорошо, потому что тем самым книга становится доступной очень широкому кругу лиц, интересующихся реологией полимеров, но это и плохо, потому что многое становится невозможным сказать достаточно строго, а многое и вообще не удается сказать.

Лучшие страницы книги окрашены огромным личным опытом автора, что придает ей особый интерес и достоверность. Автор хорошо знаком с научной литературой в области реологии полимеров; он сумел выбрать из нее многие интересные и поучительные факты. Однако нельзя не сказать и о том, что, к сожалению, многолетний опыт советских исследователей остался автору совершенно неизвестным; из-за этого в книге отсутствуют многие, несомненно интересные страницы, которые могли бы быть дописаны им. В отдельных случаях мы указали в примечаниях некоторые важные работы советских авторов по рассматриваемым вопросам, хотя число таких примечаний можно было бы увеличить.

Для тех, кого заинтересуют поднятые в книге Э. Северса вопросы, мы даем небольшой список книг, вышедших в СССР в последнее время. В книгах В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского «Краткие очерки физико-химии полимеров» (изд. МГУ, 1960 г.), А. А. Тагер «Физико-химия полимеров» (Госхимиздат, 1963 г.) и Ч. Тенфорда «Физическая химия полимеров» (изд. «Химия», 1965 г.) читатель сможет найти глубокую разработку вопросов, касающихся связи физической химии, строения и реологических свойств полимерных систем. В книгах Э. Бернхардта «Переработка термопластичных материалов» (изд. «Химия», 1965), Мак-Келви «Переработка полимеров» (изд. «Химия», 1965 г.) и в сборниках переводных оригинальных статей «Переработка полимеров» (изд. «Химия», 1964 г.) и «Вопросы экструзии термопластов» (Издательство, 1963 г.) интересующиеся смогут найти современную теорию переработки полимеров, для применения которой необходимо знать их реологические свойства. Наконец, вышли книги А. Тобольского «Свойства и структура

полимеров» (изд. «Химия», 1964 г.), Дж. Ферри «Вязкоупругие свойства полимеров» (Издательство, 1963 г.) и М. Рейнера «Деформация и течение» (Гостехиздат, 1963 г.) и «Реология» (изд. «Наука», 1965 г.), в которых изложена общая теория деформации полимеров. Но надо сказать, что другой книги, посвященной специально реологии полимеров, в которой был бы рассмотрен весь круг относящихся сюда вопросов, еще нет в библиотеках и, вероятно, она еще не написана.

Книга Северса «Реология полимеров» может быть интересна и полезна широкому кругу читателей—от студентов и просто любителей до опытных практиков и научных работников, потому что в ней очень наглядно дается цельное и верное представление о том, что такое реология полимеров и как методы и идеи этой новой науки используются в повседневной практике переработки и применения пластмасс.



◆ ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Еще десять лет тому назад эта книга называлась бы так: «Текучесть смол и пластмасс». Однако со временем термин «реология» стал все более широко применяться не специалистами-реологами, а слово «полимер» вообще превратилось в разговорное. Поэтому название, данное этой книге, сегодня ясно и понятно без дальнейших пояснений.

Необходимость в такой книге возникла еще несколько лет назад, когда автор работал над циклом лекций для молодых химиков и механиков, готовящихся к работе в промышленности. В этих лекциях затрагивались вопросы приготовления и применения растворов и дисперсий полимеров, а также переработки полимеров, находящихся в расплавленном состоянии. Таким образом, эта книга предназначена для лиц, обладающих некоторой технической подготовкой, никогда раньше не сталкивавшихся с проблемами реологии полимеров, но желающих понять основы этой науки. Другая цель этой книги—дать общее представление о различных проблемах реологии тем специалистам, которые работают в какой-либо узкой области технологии полимеров.

Хотя слово «реология» родилось всего около тридцати лет назад, история самой науки насчитывает многие века. Мы в большом долгу перед ее основателями и везде в тексте книги, насколько это возможно, будем подчеркивать их заслуги. Однако помня, что у реологии есть и будущее, мы везде будем использовать не только исторически сложившуюся терминологию, но и параллельно номенклатуру названий, рекомендованную «Обществом реологии». Например, мы будем употреблять термины «дилатансия» или «загущение (под действием сдвига)», а «псевдопластичность» иногда заменять на «разжижение».

Множество различных понятий «вязкостей», которые вводятся при рассмотрении растворов и дисперсий, могут запутать

не только новичка, но и специалиста. Поэтому на стр. 99—100 всем этим понятиям специально даются строгие определения. Хотя эти определения можно найти во многих источниках, тем не менее их полезно собрать в одном месте.

В книге встречаются различные отступления от ее основной темы. Их цель—познакомить читателя с оборудованием и технологией переработки полимеров. Например, рассказывая об экструзии полимеров, мы приводим схему конструкции экструдера.

В книгу вошло описание некоторых «профессиональных шуток», с которыми сталкиваются исследователи и которые можно избежать только ценой многолетнего опыта. Если бы автор сам много раньше смог прочесть эту книгу, то он сберег бы не один час, проведенный в прошлом за приготовлением растворов и дисперсией полимеров.

Обычно реологию расплавов, растворов, дисперсий и твердых полимеров рассматривают как совершенно самостоятельные области. Совместное же рассмотрение всех этих систем в одной книге сделало многое понятным и очевидным. Все полимерные системы подчиняются основным законам течения. В процессе переработки могут происходить различные переходы полимера из одного состояния в другое. Раствор или дисперсия могут в конце концов стать твердым полимером, а твердый полимер—расплавляться и заливаться в форму, где он превратится в твердое изделие.

Любое изделие из полимера, будь то лаковое покрытие автомобиля или иллюминатор в самолете, в процессе изготовления течет, подчиняясь соответствующим законам течения. И эти же законы остаются справедливыми для детали, примененной в конструкции.

Настоящая книга написана, чтобы помочь технологам понять законы течения полимеров и тем самым способствовать созданию новых ценных полимерных изделий.

Канзас-сити, Миссури,
ноябрь 1962

Эдвард Т. Северс



«Если то, что я говорю, и неверно, то, по крайней мере, мои слова предельно ясны, ибо я не хочу уподобляться некоторым ученым коллегам, которые прячут свою глупость в одежды греческого языка, затушевывают ее формулами или украшают сложной теорией».

Б. ФРАНКЛИН

3 февраля 1753 г.

◆ ВВЕДЕНИЕ В РЕОЛОГИЮ

Сейчас мы можем только догадываться, что знали и что умели делать первобытные люди. Ведь, чтобы приготовить те разнообразные глиняные изделия, которые удастся найти в земле, нужно было знать о свойствах различных глин и понимать, к чему приводит добавление большего или меньшего количества воды. Правда, эти знания могли быть на уровне знаний современной домашней хозяйки, но кто знает, о чем догадывались неизвестные древние реологи?

Первым реологом, имя которого мы знаем, был египтянин Аменемхет, который служил своему фараону около 1540 г. до н. э. Аменемхет не только изобрел водяные часы, но что гораздо важнее, оставил запись о своем изобретении. Его часы представляли собой конический сосуд, вроде воронки, из которого выливалась вода. Время измерялось по уровню жидкости в сосуде.

Сейчас мы могли бы усомниться в правильности работы этих часов, потому что изменение высоты жидкости в коническом сосуде не прямо пропорционально времени. Однако, если изготовить копию древних часов и опробовать их в Египте, то Аменемхет окажется реабилитированным, потому что в Египте очень велик перепад между дневной и ночной температурами. Вязкость холодной воды выше, чем теплой, поэтому она медленнее вытекает из сосуда, именно конусность стенок позволяет учесть поправку на изменение вязкости воды в холодные египетские ночи.

Известно также, что еще за 1500 лет до Аменемхета древние шумеры в качестве единицы веса использовали вес воды, вытекающей из воронки за определенное время. Однако нет никаких доказательств, что и они, делая сосуд коническим, пытались учесть поправку на изменение вязкости в зависимости от температуры.

Славой древней Греции были ее философы и математики, но они не снисходили до того, чтобы пачкать руки земными проблемами. Римляне были более практичными людьми, но их наиболее величественные усилия были направлены на захваты территорий и создание законов.

В мрачном Средневековье история реологии теряется. Лишь когда наступила оттепель Ренессанса, место нетерпимости и подозрений стала занимать наука. Леонардо да Винчи в середине XVI века исследует течение воды в различных каналах и трубах. Движение истории ускорилось в XVII столетии. В это время Галилей проводит свои первые наблюдения, а позднее Гук утверждает, что в твердом теле напряжения пропорциональны деформациям, и Ньютон устанавливает, что сопротивление жидкости течению пропорционально скорости сдвига. Интересно заметить, что Ньютон проводил свои опыты, наблюдая за цилиндром, вращающимся в бассейне. Его прибор по принципу действия аналогичен многим современным вискозиметрам. Вряд ли сам Ньютон понимал, сколь важны его наблюдения и выводы для современной реологии, ибо он ставил свои опыты для исследования движения планет Солнечной системы. Парадоксально, но большинство реологов рассматривают сейчас ньютоновский закон течения как некоторый идеализированный случай, так как большинство исследований выполняется на неньютоновских жидкостях, в которых напряжения не пропорциональны скорости сдвига.

Основная веха в истории реологии—это открытие в середине XIX века закона Пуазейля. Пуазейль интересовался течением крови в сосудах и для упрощения постановки эксперимента исследовал течение воды в стеклянных трубках. Он установил, что количество воды, протекающей по трубке, прямо пропорционально четвертой степени диаметра трубки и первой степени давления. С увеличением вязкости и длины трубки расход воды уменьшался. Позднее Гельмгольц, приняв, что течение вязкой жидкости происходит прямолинейно и жидкость не скользит по стенке капилляра, вывел закон Пуазейля математически.

С тех пор все большее число исследователей занималось вопросами реологии, а в настоящее время поток работ в этой области буквально захлестнул страницы научных журналов. Особого упоминания заслуживает имя Бингама, которого называют отцом современной реологии и который действительно был ее крестным отцом, потому что именно он первым придумал слово «реология», произведя его от греческого глагола «ρεο», что значит течь. Каждый год «Общество реологии» при-

суждает памятную медаль имени Бингама одному из наиболее выдающихся современных реологов*.

Современных реологов можно условно разделить на две группы. Одни (которых мы назовем «греками») любят абстрактно теоретизировать, другие («римляне») предпочитают практические измерения как для технологических целей, так и в исследовательских работах. К счастью, между двумя группами реологов существует тесная связь, и многие «греки» умеют говорить на языке «римлян», а многие «римляне» говорят «по-гречески». Более того, если приборы, используемые экспериментаторами, предназначены для исследовательских целей, то получаемые на них результаты легко перевести на язык теории (при этом часто получаются интересные результаты).

Приборы, предназначенные для измерений реологических свойств жидкостей, должны отвечать двум требованиям: осуществлять деформирование так, чтобы исследуемая жидкость подвергалась сдвигу при известной скорости и работать при известных действующих напряжениях. Во многих приборах геометрическая форма измерительных органов столь сложна, что определить значения напряжений и скоростей сдвига практически невозможно. На практике широко используются два основных типа приборов, которые позволяют устанавливать соотношение между напряжениями и скоростями сдвига: это ротационный и капиллярный (или экструзионный) вискозиметры (реометр).

Ротационный вискозиметр представляет собой маленький цилиндр, вращающийся в большом (рис. 1); исследуемая жидкость помещается в кольцевой зазор, образованный цилиндрами. В некоторых случаях вращается наружный цилиндр, а внутренний закрепляется неподвижно. В обоих случаях напряжения сдвига оцениваются по моменту, необходимому для вращения одного из цилиндров, а скорость сдвига—по скорости вращения.

Экструзионный реометр—это потомок водяных часов Аменхета. Прибор состоит из большого цилиндра с цилиндрическим насадком (капилляром), прикрепленным ко дну большого цилиндра. Жидкость помещается в большой цилиндр и под давлением сжатого газа продавливается через капилляр, подобно тому как выдавливается смазка из смазочного пистолета. Давление характеризует приложенные напряжения, а объемный расход жидкости—скорость сдвига.

* Поскольку «Общество реологов» функционирует в США, то все лауреаты этой премии — американцы. Почетной медали были удостоены такие известные реологи, как А. Тобольский, В. Филиппов и др.—Прим. ред.

Рассмотрим некоторые типичные материалы и определим, каковы закономерности их течения в капиллярах. Простейшие жидкости—вода, масла, спирты, эфиры и др.— это ньютоновские жидкости. Увеличение давления в экструзионном реометре вдвое приводит к двукратному повышению расхода, поэтому «кривые течения» этих материалов представляют собой прямые линии (рис. 2).

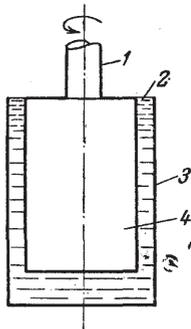


Рис. 1. Ротационный вискозиметр:

1—вал; 2—исследуемый материал; 3—наружный цилиндр; 4—внутренний цилиндр.

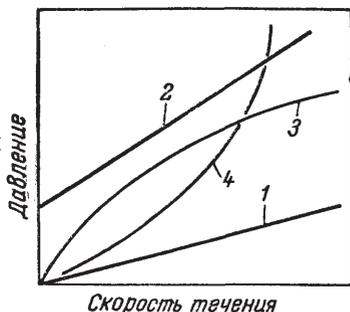


Рис. 2. Различные типы кривых течения:

1—ньютоновская жидкость; 2—тело Бингама; 3—псевдопластичное тело; 4—дилатантная система.

Однако опыт показывает, что эта простейшая закономерность оказывается несправедливой для более сложных материалов, например консистентных смазок и косметических кремов. Смазки, вообще, не текут при малых нагрузках, т. е. они не выдавливаются из экструзионного реометра, пока не будет приложено достаточно большое давление. Минимальное напряжение, которое необходимо приложить для того, чтобы происходило течение таких систем, называется пределом текучести. При напряжениях выше предела текучести скорость сдвига становится пропорциональной разности между приложенным напряжением и пределом текучести. Описанные системы называют в честь их первооткрывателя вязко-пластичными телами Бингама. Существование предела текучести обусловлено прочностью связей в гелеподобной структуре смазки: течение может осуществляться только после разрушения этих связей.

Рассмотрим, каковы свойства растворов полимеров в низкомолекулярном растворителе. Если раствор достаточно разбавленный, то он ведет себя как ньютоновская жидкость.

В концентрированном растворе может образоваться структура, и в этом случае раствор будет представлять собой тело Бингама. Существует и промежуточная область, в которой предела текучести не наблюдается и течение может осуществляться в тонких пленках. При этом с увеличением скорости происходит повышение текучести раствора. При продавливании такого раствора через капилляр удвоение давления может вызвать четырехкратное повышение расхода (см. рис. 2). Такие материалы называют псевдопластичными или разжижающимися под действием сдвига. При высоких скоростях сдвига псевдопластичные жидкости напоминают вязкопластичные тела Бингама, а при низких скоростях они ведут себя подобно ньютоновским жидкостям. Одно из предложенных объяснений псевдопластичности состоит в том, что при низких скоростях сдвига несферические полимерные частицы распределены в растворе хаотически; при повышении скорости они стремятся ориентироваться в направлении течения и тем самым уменьшить сопротивление обтекания.

Замечали ли вы когда-нибудь, что, наступив на мокрый песок, вы начинаете медленно погружаться в него? Если же бежать по такому песку, то он оказывается значительно более жестким. Это загущение мокрого песка представляет собой пример дилатансии, или загущения системы при течении. Если повысить давление в четыре раза, то скорость течения дилатантного материала может увеличиться только вдвое (см. рис. 2). При низких скоростях сдвига частицы могут проскальзывать друг по другу, а при повышении скорости сдвига одни частицы начинают препятствовать движению других, более быстро перемещающихся. Поэтому быстродвижущиеся частицы вынуждены перескакивать через соседние, что эквивалентно эффекту расширения системы. Явление дилатансии может встретиться в лакокрасочных покрытиях, наполненных полимерами и т. п.

Изучение реологии необходимо не только для установления законов течения различных полимерных систем, лакокрасочных покрытий, смазок и многих других материалов. Реологические методы могут использоваться для проникновения в микромир, для оценки внутренних сил, действующих в различных телах. Зная природу этих сил, мы сможем создавать новые, лучшие материалы—материалы будущего.

Литература

Scott-Blair, A Survey of General and Applied Rheology, New York, Pitman Publishing Co., 1944.



II

ГЛАВА

◆ НЬЮТОНОВСКИЕ ЖИДКОСТИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Наиболее распространенным примером ньютоновской жидкости является вода. Вода необходима всем, она легкодоступна, именно поэтому наибольшее число исследований в области реологии посвящено воде, а не какой-либо другой жидкости. Именно с водой экспериментировал Исаак Ньютон, устанавливая те закономерности, которые мы сейчас называем законами ньютоновского течения. Другие низкомолекулярные жидкости, например минеральное масло и этиловый спирт, практически также ведут себя как ньютоновские жидкости. Когда говорят «практически», это значит, что, применяя особо тонкие методы исследования, можно наблюдать отклонения от закона Ньютона при течении даже этих простых жидкостей. В ньютоновских жидкостях проявляются временные эффекты, возникающие вследствие сил инерции. Это может подтвердить каждый, кому случалось терять равновесие и неожиданно падать в воду. Вода инерционна, она не расступится достаточно быстро и упавший может чувствительно удариться. Однако, когда идет речь о «неньютоновских» временных эффектах, то подразумевают нечто иное, ведь свойства воды не изменятся от того, сколько взбалтывать ее в стакане—минуту или час. Не изменится и вязкость, если, конечно, не поднимется температура воды. Однако, если перемешивание столь интенсивно, что силы инерции преобладают над силами вязкости, то возникнет течение иного характера: режим течения изменится от ламинарного к турбулентному. Для ламинарного течения характерны гладкие параллельные линии тока, тогда как при турбулентном течении в жидкости образуются вихри и водовороты. Мера отношения сил инерции и вязкости, действующих в потоке, называется числом Рейнольдса в честь Осборна Рейнольдса, который много занимался изучением условий перехода ламинарного течения в турбулентное, наблюдая за движением под-

крашенных струек и выслушивая поток стетоскопом. Переход от одного режима течения к другому происходит при критическом значении числа Рейнольдса. В дальнейшем мы будем рассматривать главным образом ламинарное течение, в котором преобладают силы вязкости, т. е. такие режимы, для которых число Рейнольдса ниже критического значения.

Некоторым трудно представить себе, как в воде или другой жидкости осуществляется сдвиг. Ведь если «разрезать» воду ножом, то жидкость сразу же сомкнется, как бы быстро ее не подвергали сдвигу. Поэтому возможность сдвига (или срыва) в воде не столь очевидна, как в случае твердого тела, когда по мере движения ножа можно непрерывно наблюдать действие сдвига.

НАПРЯЖЕНИЕ СДВИГА

Термин «напряжение сдвига» очень часто употребляется в реологии, хотя и не всегда правильно. Иногда под «напряжением» имеют в виду силу, действующую на тело. Правильнее под этим термином понимать сопротивление тела действию приложенной силы. В реологию термин «напряжение» перешел из механики, где под «напряжением» понимают силы сцепления или силы молекулярного взаимодействия, противодействующие внешней силе.

Представление о сдвиге возникает по аналогии с действием ножниц. И действительно, ножницы режут, используя силу сдвига, сопротивление же материала этой силе есть напряжение сдвига.

Посмотрим, как происходит резка толстого листа бумаги (рис. 3,а). Лезвие не входит в бумагу подобно клину, как это бывает при резке хлеба, а сдвигает ее (рис. 3,б); когда сила становится достаточно большой, лист под действием скользящей плоскости разделяется на две половинки; сопротивление сдвигу создается когезионными силами, связывающими в единое целое отдельные волокна бумаги.

В процессе резки сила, приложенная к ножу, уравновешивается сопротивлением материала. Действующие при этом напряжения сдвига прямо пропорциональны приложенной силе и обратно пропорциональны поверхности, по которой происходит сдвиг:

$$\text{напряжение сдвига} = \frac{\text{приложенная сила}}{\text{поверхность сдвига}}$$

Минимальная сила, необходимая для резки, определяется величиной предельного напряжения сдвига. Напряжение

сдвига имеет ту же размерность (н/м^2), что и давление. Однако смысл этих понятий различен. Давление—это сила, приложенная к единице поверхности, тогда как напряжение сдвига есть сопротивление тела действию приложенной силы. Давление действует перпендикулярно к поверхности, а напряжение сдвига касательно к поверхности, на которой происходит сдвиг.

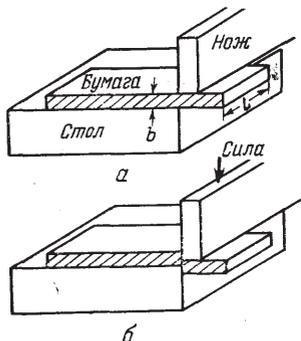


Рис. 3. Схема движения ножа, режущего бумагу.

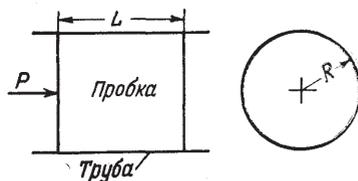


Рис. 4. Движение пробки материала в круглом канале.

Это различие хорошо видно на примере перемещения твердой пробки в трубе (рис. 4). Давление P действует на пробку, длина которой L и радиус R . Сила, перемещающая пробку вправо, зависит от площади пробки:

$$\text{сила} = \text{давление} \times \text{площадь} = P\pi R^2$$

Сопротивление движению пробки, равное этой силе, создается напряжениями сдвига, действующими по боковой поверхности пробки. Поэтому напряжения зависят от площади поверхности, по которой пробка касается стенок трубы:

$$\text{сила} = \text{напряжение сдвига} \times \text{поверхность сдвига} = S2\pi RL$$

Приравняем правые части обеих формул

$$S2\pi RL = P\pi R^2$$

Откуда

$$S = \frac{PR}{2L}$$

Эта формула определяет величину напряжений сдвига, препятствующих перемещению пробки под действием приложенного давления.

Если вращать пробку в трубе, то поверхность сдвига останется такой же, как и при движении пробки вдоль трубы, но направление действия напряжений, возникающих на этой поверхности, изменится; напряжения будут препятствовать вращению. Крутящий момент T , вызывающий вращение, можно записать следующим образом:

$$\text{крутящий момент} = \text{сила} \times R$$

$$\text{сила} = \frac{T}{R}$$

Эта сила действует по поверхности $2\pi RL$ так, что сила, отнесенная к единице поверхности, равна:

$$\frac{T}{2\pi R^2 L} = S$$

В обоих случаях напряжение сдвига обратно пропорционально длине, однако, в случае продольного движения, напряжение сдвига изменяется прямо пропорционально радиусу, а при вращении — обратно пропорционально квадрату радиуса. Поэтому при неизменной силе напряжение сдвига с увеличением диаметра трубы возрастает при продольном движении и уменьшается при круговом.

СКОРОСТЬ СДВИГА

При сдвиге слои перемещаются с различной скоростью. Относительная скорость движения слоев еще не определяет скорость сдвига, которая зависит также от расстояния между слоями. Например, если форму для пирога смазывать маслом (или, если вы не любите готовить—представьте, что вы смазываете ваше ружье), то поверхность ваших пальцев будет представлять один слой, а поверхность формы—другой. Скорость сдвига зависит от скорости движения пальцев и расстояния между пальцами и поверхностью формы, т. е. от толщины слоя масла. Чем больше скорость движения пальцев и меньше зазор между пальцами и поверхностью формы, тем больше скорость сдвига. Это можно выразить таким образом:

$$\text{скорость сдвига} = \frac{\text{скорость}}{\text{зазор}}$$

Одной из основных задач реологии является изучение соотношений между скоростью сдвига и напряжением сдвига.

ВЯЗКОСТЬ И ТЕКУЧЕСТЬ

Вязкость есть мера сопротивления, возникающего при течении жидкости, или более точно, вязкость определяется как отношение напряжения сдвига к скорости сдвига. Вязкость ньютоновской жидкости—величина постоянная, не зависящая от скорости сдвига или напряжений сдвига. Вне зависимости от того, с какой скоростью течет жидкость и сколь велики приложенные к ней силы, вязкость остается постоянной до тех пор, пока сохраняются условия ламинарного течения. Бингам провел аналогию между вязкостью и электрическим сопротивлением: электрическое сопротивление и электропроводность он сопоставил с вязкостью и текучестью, понимая под текучестью величину, обратную вязкости. Текучесть равна отношению скорости сдвига к напряжению сдвига.

ТЕОРИЯ НЬЮТОНА

Сегодня уже не составляет особого труда догадаться, какая связь существует между напряжением и скоростью сдвига. Но в 1665 г. сделать это было не так просто. В это время Ньютон (кроме наблюдений за падающими яблоками) проводил большие исследования, которые впоследствии привели к созданию знаменитых «Начал».

В те годы очень популярной была теория Декарта, согласно которой движение планет и их спутников объяснялось существованием вихрей. Другими словами, Вселенная в целом находилась в вихреобразном движении. Многие из работ Ньютона, посвященные проблемам движения планет, попутно касаются и некоторых задач реологии. Однако и за эти отступления от основных работ мы глубоко признательны Ньютону. Ньютон ставил эксперименты по движению маятника в вязких средах и измерял сопротивление, которое испытывают тела при падении в воздухе и в различных жидкостях. Наиболее интересными для нас являются его наблюдения и замечания, касающиеся кругового движения тел в вязких средах.

Реологи часто говорят «ньютоновское» или «неньютоновское» течение, различая поведение реальных материалов по тому, подчиняется ли их течение закономерностям, установленным Ньютоном или нет. Большинство работ в области реологии касается неньютоновских жидкостей.

Раньше во многих работах приводились цитаты непосредственно из работ Ньютона. В последнее время подлинный текст Ньютона так часто искажают, что в этой книге автор ре-

шил дать возможность Ньютону говорить самому за себя. Это сделано не только с целью избежать ошибок, но и для того, чтобы читатель почувствовал ясность и наглядность, присущие стилю Ньютона.

Ключевые положения, которые реология обычно и называет гипотезой Ньютона, звучат так*:

«Сопротивление, возникающее при недостатке скольжения в частицах жидкости при прочих равных условиях, пропорционально скорости, с которой частицы жидкости отделяются друг от друга».

На языке современных терминов это значит, что напряжение сдвига, возникающее в вязкой жидкости, пропорционально скорости сдвига. Используем наш современный термин «вязкость», понимая под этим коэффициент пропорциональности; тогда можно написать:

$$S = \eta D$$

где S —напряжение сдвига; η —вязкость; D —скорость сдвига.

Многие ошибочно считают, что Ньютон изучал течение между параллельными плоскостями, так как его часто цитируют в таком духе. Однако следующая фраза опровергает это мнение:

«Если в однородной и беспрельной жидкости вращается около постоянной своей оси твердый, бесконечно длинный цилиндр и жидкость приводится в движение единственно только этим импульсом, причем всякая ее частица продолжает сохранять равномерное движение, то я утверждаю, что времена обращения частиц жидкости пропорциональны их расстояниям до оси цилиндра» (т. е. прибор Ньютона подобен известному вискозиметру «Брукфельд» с цилиндром, вращающимся в большой емкости).

Теперь дадим слово Ньютону, пусть он докажет свою точку зрения:

«Пусть цилиндр AFL равномерно вращается вокруг оси S; проводя концентрические окружности BGM, CHN, DIO, EKP и т. д.; разделим жидкость на бесчисленное множество концентрических слоев одинаковой толщины. Далее, поскольку жидкость однородна, то взаимодействия слоев друг с другом (согласно гипотезе) будут пропорциональны их перемещениям друг по другу и величина тех поверхностей, по которым про-

* И. Ньютон цитируется по переводу с латинского, выполненному акад. А. И. Крыловым (И. Ньютон «Математические начала натуральной философии», Акад. наук, кн. 1—3, 1915—1916).

исходят взаимодействия. Если усилие, приложенное к выпуклой поверхности слоя, будет больше или меньше усилия, приложенного к вогнутой, то большее усилие будет преобладать и движение слоя будет ускоряться или замедляться ибо в каждом месте оно направлено или в сторону движения, или в противоположную сторону. Так как каждый слой сохраняет свое равномерное движение, то оба усилия должны быть между собой равны и направлены в противоположные стороны, но так как эти усилия пропорциональны поверхностям соприкосновения и их относительным друг другу скоростям, то разности этих скоростей должны быть обратно пропорциональны расстояниям соответствующих слоев до оси. Вместе с тем разности угловых скоростей пропорциональны разностям вышеупомянутых линейных скоростей, разделенным на расстояния до оси; следовательно, они обратно пропорциональны квадратам расстояний».

Для доказательства своих гипотез Ньютон использовал громоздкий геометрический метод. Некоторые полагают, что он избегал применять методы интегрального и дифференциального исчисления, так как опасался, что современники могут не понять его. Ньютон сделал также несколько интересных замечаний в своих «Следствиях».

«Следствие 1. Таким образом, угловые скорости частиц обратно пропорциональны их расстояниям до оси цилиндра и линейные скорости их равны».

«Следствие 2. Если жидкость находится в цилиндрическом сосуде бесконечной длины, содержащем внутри другой цилиндр, и оба цилиндра вращаются вокруг общей оси, причем времена оборотов пропорциональны их радиусам, и если всякая частица жидкости сохраняет постоянной скорость своего движения, то времена оборотов частиц жидкости будут пропорциональны их расстояниям до оси цилиндров».

«Следствие 3. Если цилиндрам и жидкости, движущимся таким образом, сообщить общее равномерное вращение, то вследствие этого нового движения трение частей жидкости друг по другу не изменится, поэтому не изменится и относительное движение частей жидкости, ибо перемещение частей друг относительно друга зависит лишь от трения. Всякая часть жидкости будет по-прежнему сохранять такое движение, которое трением, совершающимся в противоположном направлении, не ускорится и не замедлится».

«Следствие 4. Поэтому, если сообщенное всей системе обоих цилиндров и жидкости вращение таково, что им уничтожается вращение внешнего цилиндра, то получится движение жидкости в покоящемся цилиндре».

«Следствие 5. Следовательно, если при покоящихся жидкости и внешнем цилиндре начать равномерное вращение внутреннего цилиндра, то круговое движение передается жидкости и будет постоянно распространяться на жидкость и увеличиваться до тех пор, пока движение всех частей жидкости не станет таким, как указано в следствии четвертом».

«Следствие 6. Так как жидкость стремится распространить и дальше свое движение, от этого действия придет во вращение наружный цилиндр, если только его не удерживать силой; его вращение будет ускоряться до тех пор, пока времена оборотов обоих цилиндров не сравняются. Если же наружный цилиндр задержать, то он будет заставлять жидкость замедлять свое движение, и если вращение внутреннего цилиндра не поддерживается какой-либо внешней силой, то оно постепенно прекратится».

«Все эти закономерности могут быть найдены, если опыт проводить в глубокой стоячей воде».

Последнее, несколько туманное замечание, вызывает сомнения, производил ли Ньютон количественные измерения описанных явлений, так как обычно он приводит подробную запись экспериментальных результатов и говорит о возможных погрешностях опыта.

Затем Ньютон рассматривает аналогичную задачу о вращении шара в жидкости, когда периоды вращения частиц пропорциональны квадратам их расстояний от центра шара и высказывает несколько интересных замечаний о влиянии давления на жидкость.

«Материя при своем круговом движении будет стремиться удалиться от оси вихря и поэтому будет сжимать всю материю, расположенную вне. От этого давления трение частей увеличится и отделение их друг от друга затруднится. Следовательно, текучесть материи уменьшится».

С другой стороны, если частицы жидкости где-либо плотнее или крупнее, то текучесть будет там меньше, вследствие меньшего числа поверхностей, которыми частицы разделены друг от друга».

Это положение совпадает с современным представлением о вязкости растворов полимеров, согласно которому, чем выше молекулярный вес, тем меньше текучесть. Далее Ньютон сделал несколько замечаний для случая, когда сосуд не обладает сферической формой, а напоминает современный граненый стакан.

«Если сосуд несферической формы, то частицы будут двигаться по линиям не круговым, а соответствующим форме».

сосуда, и времена оборотов будут приблизительно пропорциональны квадратам средних расстояний их до центра . . .

. . . При переходе из узких мест в более широкие, частицы несколько удаляются от центра, вследствие чего замедляют свое движение затем, когда они вновь переходят в узкие места, их движение ускоряется; таким образом, каждая частица периодически то ускоряется, то замедляется».

Затем Ньютон возвращается к астрономии, которой в первую очередь посвящена цитируемая работа.

« . . . времена оборотов планет, вращающихся вокруг Юпитера, находятся в полукубическом отношении к их расстояниям до его центра, то же самое соотношение имеет место и для планет, вращающихся вокруг . . . Но здесь мы находим, что времена обращения частей вихря оказываются пропорциональными квадратам расстояний от центра движения . . . И хотя я для проведения доказательств предположил в начале этого раздела, что сопротивление пропорционально скорости, однако весьма вероятно, что сопротивление находится в меньшем отношении, чем скорость; при таком допущении времена обращений частей вихря будут в большем отношении, чем квадраты их расстояний до центра . . .

Пусть философы сами посмотрят, при каком условии может быть объяснено вихрями явление, заключающееся в существовании указанного полукубического соотношения».

«Начала» Ньютона нанесли смертельный удар по вихревой теории Вселенной. Однако приблизительно через сто пятьдесят лет Стокс указал на неправильность некоторых допущений, принятых Ньютоном. При расчете напряжений сдвига Ньютон учитывал площадь боковых поверхностей цилиндров и разности их скоростей. Стокс указал, что Ньютон должен был бы ввести момент действующих сил. Поэтому величина радиуса должна войти в формулу дважды, а период обращения окажется пропорциональным квадрату радиуса. Скорость же не постоянна, а пропорциональна величине, обратной радиусу. Таким образом:

| | По Ньютону | По Стоксу |
|---|------------|-----------|
| Период обращения пропорционален | R | R^2 |
| Скорость пропорциональна | Постоянная | $1/R$ |

Мы уже указывали, что Ньютон не рассматривал течения между параллельными плоскостями, хотя цилиндры с бесконечно большими радиусами эквивалентны параллельным плоскостям. Интересно отметить также, что Ньютон указывал на возможность существования «неньютоновского» течения.

ТЕМПЕРАТУРА И ВЯЗКОСТЬ

Вязкость воды при комнатной температуре вдвое меньше ее вязкости при температуре замерзания, а вязкость воды при температуре кипения почти втрое меньше ее вязкости при комнатной температуре. Это стало известно лишь в начале прошлого столетия, когда ученые начали систематически измерять изменения вязкости с температурой, хотя имеются сведения о том, что еще египтяне знали о влиянии температуры на текучесть. Предложено большое количество теоретических и экспериментальных уравнений, описывающих изменение вязкости в зависимости от температуры. Вероятно, наиболее интересным является уравнение, предложенное Аррениусом, согласно которому

$$\eta = Ae^{B/RT}$$

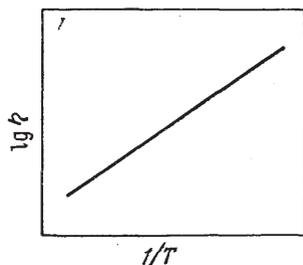


Рис. 5. Зависимость вязкости от температуры согласно Аррениусу.

Эту зависимость легко представить графически (рис. 5). Если построить зависимость логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры, то в разумных температурных пределах график окажется прямой линией. Уравнение Аррениуса—это эмпирический закон, но в активационной теории течения Эйринга, которая будет рассмотрена ниже, этому закону дается физическое обоснование.

ДАВЛЕНИЕ И ВЯЗКОСТЬ

Влияние давления на вязкость не изучалось вплоть до начала нашего столетия, когда Бачинский указал, что текучесть определяется свободным объемом в жидкости. Под свободным объемом он понимал разность между удельными объемами жидкости и твердого тела. В его представлении любое расширение твердого тела приводит к образованию в нем «дырок» или «свободного объема». Это кажется вполне правдоподобным. Действительно, если бы молекулам было предоставлено большое пространство для движения, то сопротивление течению уменьшилось бы. Эти представления очень хорошо оправдываются для большинства жидкостей.

Математически сказанное выше выражается формулой:

$$\text{текучесть} = \text{константа} \times \text{свободный объем}$$

По этой теории все, что вызывает уменьшение величины свободного объема, увеличивает вязкость жидкости. Так, внешнее давление сближает молекулы, уменьшая таким образом свободный объем и, следовательно, увеличивая вязкость. Температура также влияет на свободный объем. Повышение температуры обычно увеличивает свободный объем и уменьшает вязкость. Теория свободного объема привлекла внимание многих исследователей. Какое дальнейшее развитие она получила в работах Эйринга и его сотрудников, мы увидим ниже.

ТЕОРИЯ ЭЙРИНГА

Представьте себе большой танцевальный зал и оркестр, исполняющий медленную, плавную мелодию. Танцующие тесно столпились вблизи оркестра, и хотя они находятся в движении, но по существу не перемещаются. Аналогичная картина наблюдается для молекул в твердом теле. Хотя молекулы колеблются, их перемещение из одного положения в другое незначительно, так как они ограничены в свободе движения, а межмолекулярные силы, действующие на близком расстоянии, велики. Поэтому можно считать, что в течение обычного промежутка времени молекулы не перемещаются. Однако соедините свинцовую пластину с золотой (если она случайно окажется под рукой). Спустя несколько месяцев некоторое количество золота переместится в свинец, но можно считать, что постоянное течение в твердом теле отсутствует, точно так же как отсутствует перемещение танцующих в зале.

Теперь предположим, что оркестр ускорил темп игры. Танцующие начнут двигаться быстрее. Если размеры зала ограничены, то станет теснее. Подобным образом влияет возрастание температуры при постоянном объеме. Предположим, однако, что в зале еще остается немного свободного места. Так как танцующие двигаются быстрее, то потребуется больше места и зал окажется заполненным. Подобная картина наблюдается в твердых телах при уменьшении межмолекулярных сил, в особенности при плавлении материала. Образующееся свободное пространство создает возможность для перемещений внутри тела.

Поскольку свободного места достаточно, танцующие могут перемещаться между другими парами, точно так же как молекулы жидкости могут совершать скачки в соседние «дырки».

Если внешние силы отсутствуют, то отсутствует и направленное перемещение, хотя происходит колебательное движение молекул. Чтобы танцующие могли передвигаться из одного места в другое, им приходится затрачивать силу, пробираясь между соседними парами. Подобно этому, чтобы существовало течение, молекула должна преодолеть силовое поле, образованное соседними молекулами. Если энергия молекулы недостаточно велика, то она не сможет этого сделать, если же энергия достаточна, то молекула переместится. Усредненная энергия, необходимая для перемещения молекулы из одного поло-

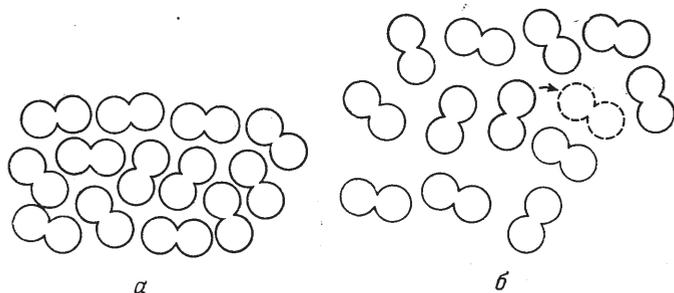


Рис. 6.

a— в твердом состоянии отсутствует свободное пространство, а следовательно, и возможность скачков отдельных молекул; *б*— в жидком состоянии наличие свободного пространства создает условия для перемещения молекул в новое равновесное состояние.

жения в другое через энергетический барьер, называется энергией активации. Когда молекула пройдет самое узкое место зазора, то остальная часть ее пути нетрудна, подобно тому, как несложен путь вниз человека, забравшегося на гору (рис. 6, *a*).

Предположим теперь, что официанты начали устанавливать столики, занимая один из углов танцевального зала. Танцующие могут двигаться по направлению к этому углу, но чтобы преодолеть сопротивление движению в противоположном направлении, им потребуется приложить больше сил, ибо большее количество танцующих будет стремиться перейти на свободное место. В результате движение танцующих примет направленный характер: от столиков на свободное место. То же справедливо для молекул жидкости. Если приложить внешнюю силу, то она будет благоприятствовать перескокам молекул в направлении действия силы. Внешне этот эффект проявится

в том, что жидкость потечет в определенном направлении (рис. 6, б).

Эйринг развил это представление и вывел уравнение течения, согласно которому скорость сдвига при очень малых скоростях течения⁴ зависит от свободного объема, напряжения сдвига и вязкости.

Теория Эйринга вскрывает смысл постоянной B в уравнении Аррениуса и показывает, что она эквивалентна энергии активации вязкого течения E . Теория Эйринга является весьма общей и может быть применена не только к ньютоновским, но и к неньютоновским жидкостям, а также для описания различных молекулярно-кинетических процессов (например, диффузии).

СМЕСИ ЖИДКОСТЕЙ

Смешаем несколько жидкостей с известной вязкостью. Тогда возникает естественный вопрос о том, какова вязкость смеси. Бингам² рассмотрел различные аргументы в пользу того, что при этом должно складываться: вязкость или текучесть компонентов. Этот вопрос очень сложен, потому что при смешении различных жидкостей вязкость смеси оказывается и выше и ниже ожидаемой средней вязкости. Вероятно, наилучшим образом текучесть смеси из двух компонентов выражается как сумма произведений молярных долей компонентов на их текучесть:

$$\Phi = x_a \Phi_a + x_b \Phi_b$$

где x_a и x_b — молярные доли компонентов;
 Φ_a и Φ_b — текучести компонентов.

Это уравнение удовлетворительно описывает поведение идеальных жидкостей, которые все же встречаются довольно редко. Если текучесть меньше, чем расчетная, то предполагают, что при смешении происходит структурообразование. Если больше, то это объясняют процессами разрушения ассоциатов, первоначально существовавших в одном или обоих смешиваемых компонентах.

Многие талантливые ученые посвятили свою жизнь исследованию реологических свойств ньютоновских жидкостей. В последующих главах будет показано, что реологией полимеров и ее применением занималось еще большее количество исследователей.

Литература

1. Batschinski A. J., Z. physik. Chem., 84, 643 (1913).
 2. Bingham E. C., Fluidity and Plasticity, New York, Mc Graw-Hill Book Co, 1922.
 3. Cajori F., Revision of Motte's Translation of Newton's «Principia», University of California Press, Berkeley, 1934.
 4. Eyring H., J. Chem Phys., 4, 283 (1936).
 5. Newton I., Section IX of Book II, «Principia», 3 ed, 1726.
 6. Stokes G. G., Trans. Camb Phil. Soc., 8, 287 (1845); Math. and Phys. Papers, 1, 75, Cambridge, 1880.
- 

◆ ПЛАВЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Известны два типа термопластичных полимеров: аморфные и кристаллические. Аморфные полимеры не обладают строгим порядком в расположении цепей, и близлежащие молекулярные цепи не объединены в них в самостоятельные структурные единицы. В кристаллических полимерах молекулярные цепи упорядочены. Это дает возможность молекулам настолько тесно располагаться друг к другу, что действующие на близком расстоянии межмолекулярные силы прочно их связывают. Большинство полимеров не являются чистоаморфными или чистокристаллическими: в аморфных полимерах могут встречаться кристаллические области, а полимеры, называемые кристаллическими, могут содержать аморфные участки. Степень кристалличности и величина межмолекулярных сил определяют область размягчения или температуру плавления полимеров.

Как же происходит размягчение полимеров с повышением температуры? При достаточно низких температурах полимерные цепи перепутаны подобно клубку смерзшихся змей. Время от времени змеи слегка пошевеливаются, но в целом движение змей относительно мало. Представим себе, что солнце пригрело змеиный клубок. Змеи начнут двигаться более интенсивно. Под действием собственного веса они будут скользить друг по другу и постепенно, по мере повышения температуры, клубок расплывется. Такая картина напоминает плавление аморфного полимера, для которого повышение температуры является причиной, способствующей движению змееподобных молекул.

Чтобы лучше понять механизм плавления кристаллического полимера, представим себе тот же клубок змей, облитый водой и охлажденный, скажем, до температуры -7°C . В клубке имеются «куски» змей, вмерзших в лед, и отдельные места, где змеи сохраняют некоторую свободу движения. Смерзшие-

ся участки—это аналоги кристаллических областей, а места, где лед отсутствует,—аморфные области в кристаллическом полимере. По мере приближения температуры к 0 °С интенсивность движения змей возрастает, но расползтись они не могут, так как нерастаявший лед продолжает их удерживать. Подобные явления происходят при *размягчении* кристаллического полимера. Как только температура повысится до точки плавления, лед растает, исчезнут силы, сдерживающие змей, и клубок расползется. Такие же явления наблюдаются в кристаллических полимерах, в которых кристаллические области змееподобных молекул аналогичны участкам льда в клубке змей. В кристаллических областях отдельные участки молекул настолько плотно расположены друг к другу, что межмолекулярные силы прочно связывают их (подобно частицам льда). С повышением температуры полимер размягчается, но наличие кристаллических областей ограничивает свободу движения молекул. Как только произойдет плавление кристаллов, дальнейшее размягчение полимера происходит значительно быстрее.

Рассмотрим поведение тех же полимеров при температуре выше точки плавления. Вернемся снова к клубку змей. Представим, что змеи расползлись по широкой горизонтальной плоскости. Змеи перемещаются вперед и назад, переваливаясь через соседней и перепутываясь с ними. Все это создает картину хаотического движения, и масса змей в целом не будет перемещаться в каком-либо определенном направлении. Теперь наклоним плоскость и предположим, что змеям все равно, куда ползти—вниз или вверх, но поползут они по пути наименьшего сопротивления. На наклонной плоскости змеи перемещаются и вниз и вверх, но в конце концов понятно, что вниз ползти значительно легче. В результате окажется, что число змей, ползущих вниз, больше, чем число змей, ползущих вверх. И общий эффект выразится в направленном движении всей массы змей вниз.

Температура плавления аморфных полимеров выражена не так явно, как у твердых низкомолекулярных веществ, молекулы которых имеют одинаковые размеры.

Полимеры—полидисперсные материалы, они состоят из молекул весьма различных размеров. Размягчение и отверждение большинства аморфных полимеров происходит постепенно, в широком диапазоне температур. Примером таких материалов могут служить полиметилметакрилат и поливинилхлорид.

По мере повышения температуры эти полимеры постепенно размягчаются. Точка плавления у них выражена чрезвычайно

слабо и о плавении можно судить лишь по изменению наклона кривой на графике температура—продолжительность нагревания. При охлаждении наблюдается обратная картина. Материал становится все более жестким, отверждение его происходит почти незаметно. Такое постепенное размягчение и отверждение чрезвычайно важны при переработке, что ниже будет рассмотрено подробнее.

Иначе происходит плавление кристаллических полимеров. К последним относятся нейлон, полипропилен и др. Как указывалось ранее, кристаллические полимеры содержат как аморфные, так и кристаллические участки. В начале нагревания происходит размягчение аморфных участков, тогда как кристаллические стремятся сохранить свою структуру. В целом незначительное размягчение материала наблюдается несколько ниже температуры плавления, но этот процесс протекает не так, как у чистоаморфных полимеров. Когда температура достигнет точки плавления, кристаллические участки расплавятся в узком интервале температур и полимер превратится в жидкость.

Отверждение кристаллических полимеров происходит значительно быстрее аморфных. По мере снижения температуры в расплаве происходит частичная кристаллизация, что вызывает быстрый рост вязкости. Этот процесс можно сравнить с отверждением материала при температуре замерзания. Продолжающееся охлаждение также сопровождается повышением вязкости аморфных участков, и в целом отверждение произойдет в более узком интервале температур, чем в случае аморфного полимера.

Наиболее общими связями между молекулами являются Ван-дер-Ваальсовы силы. Поскольку они изменяются обратно пропорционально седьмой степени расстояния между молекулами, то очевидно, что влияние расстояния между молекулами проявляется чрезвычайно резко. Любой из факторов, удерживающий молекулы от сближения, в значительной степени ослабляет действие этих сил. В качестве подобных факторов могут выступать различные стерические препятствия, например нерегулярность строения цепи, большие боковые группы или разветвленность молекулярных цепей. Все знают, насколько плотно можно уложить параллельно расположенные стебли соломы и как трудно это сделать, если стебли разбросаны в беспорядке. Более прочными являются водородные связи, действующие между молекулами. В молекулах, которые содержат полярные функциональные группы, важную роль играют электростатические силы. Однако наиболее прочные связи

образуются в сшитых полимерах. В этих полимерах решающую роль играют химические силы главных валентностей, которые настолько велики, что сшитые полимеры невозможно расплавить. Потому эти полимеры называют не термопластичными, а терморективными. Иногда терморективные полимеры могут слегка размягчаться, что зависит от жесткости поперечных связей и структурной сетки в целом. Но обычно, прежде чем произойдет разрыв связей, материал сгорает, так как для разрушения валентных связей требуется затратить слишком большое количество энергии.

Различия между аморфными и кристаллическими полимерами исчезают выше температуры плавления, хотя такие факторы, как разветвленность и нерегулярность в строении полимерных цепей, все же оказывают влияние на текучесть этих материалов.

КРИВЫЕ ТЕЧЕНИЯ

Вестовер³⁸ при содействии «Общества инженеров пластмасс» собрал целую коллекцию кривых течения различных полимеров. Можно надеяться, что в будущем те, кто выпускает материалы, расширят и уточнят эти сведения. Ценность собранных данных будет возрастать по мере развития методов расчета оборудования для переработки пластмасс. Мало толку в уравнениях, предложенных для расчета машин для переработки пластмасс, если отсутствуют данные, которые следует подставлять в эти уравнения. Однако на первое время вполне достаточно тех сведений, которые собраны практически по всем полимерам. И хотя эти данные получены различными методами, по крайней мере для начала они весьма полезны.

Рассмотрим для примера серию кривых течения ацетата целлюлозы, полученные Северсом²⁹ на капиллярном вискозиметре (рис. 7).

На рис. 7 видны наиболее характерные особенности кривых течения. Прежде всего обратим внимание на то, что при низких напряжениях сдвига угол наклона кривых (в двойных логарифмических координатах) приближается к 45° , что указывает на ньютоновский характер течения полимера. С повышением напряжения сдвига кривые изгибаются вследствие уменьшения сопротивления потоку. При достижении высоких скоростей сдвига угол наклона кривых вновь приближается к 45° . Это можно объяснить тем, что отдельные участки цепных молекул проходят капилляр настолько быстро, что не успевают ориентироваться. В результате сопротивление потоку

остается постоянным, и в своем поведении материал вновь приближается к ньютоновскому*.

На рис. 7 приведены кривые для капилляров с различным значением отношения длины к диаметру L/D . Чем выше расположена кривая, тем больше сопротивление потоку. Это объясняется тем, что с уменьшением длины капилляра возрастает относительная роль входного эффекта. Нижняя кривая, соответствующая бесконечно большому значению отношения L/D ,

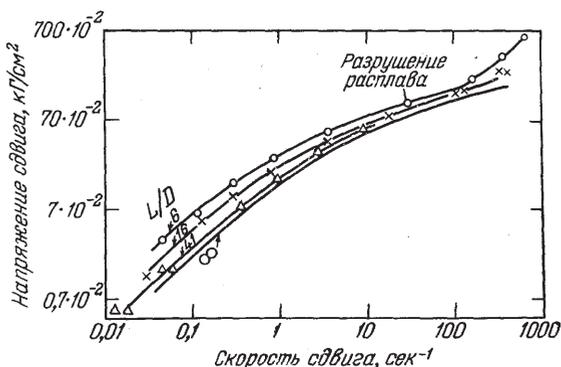


Рис. 7. Кривые течения ацетата целлюлозы.

строилась как функция давления от длины капилляра с последующей экстраполяцией к нулевому значению длины капилляра. При этом получалось давление, необходимое для продавливания расплава через капилляр нулевой длины (это и есть входовой эффект, о котором упоминалось выше).

Для ацетата целлюлозы входовой эффект эквивалентен $L/D = 5,5$.

Вычитая входовой эффект из наблюдаемого перепада давления получают кривую течения для капилляра бесконечной длины. Такая кривая соответствует нижней линии на рис. 7. Этот метод был предложен Меррингтоном¹⁸ в 1943 г., хотя впервые поправка на входовой эффект была введена Куэттом⁵ еще в 1890 г.

Бэгли, исследуя полиэтилен, подтвердил применимость этого метода¹. Он использовал капилляр «нулевой длины»,

* В опытах, проводимых на расплавах полимеров, наименьшей ньютоновской вязкости достичь не удается вследствие различных причин принципиального характера (наступление эластической турбулентности, механо-деструкции и т. д.). Режим ньютоновского течения при высоких скоростях сдвига наблюдается только в растворах полимеров.—Прим. ред.

т. е. полимер выдавливался через отверстие с острозаточенными кромками. Результаты, полученные Бэгли с помощью этого капилляра и капилляров с высокими значениями параметра L/D показали, что по крайней мере большая часть входовых потерь происходит до входа в капилляр.

Данные Северса и Вестовера были получены на капиллярных вискозиметрах. Значительно меньшие скорости сдвига можно получить, проводя опыты на ротационных вискозиметрах. И действительно, Бойду удалось исследовать расплавы полимеров при скоростях сдвига немногим ниже 10^{-4} сек⁻¹. Он показал, что в этой области сдвига полимер ведет себя как ньютоновская жидкость.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА КРИВЫХ ТЕЧЕНИЯ

Простейший метод заключается в выборе на кривой течения интересующих нас данных и их непосредственном применении в конкретной задаче. Весьма удобно также использование кривых течения, перестроенных в координаты вязкость — напряжение сдвига. Обычное представление кривых течения в логарифмических координатах сглаживает различия между отдельными полимерами. При использовании координат вязкость — напряжение сдвига эти различия выступают более явственно, а влияние напряжений сдвига на вязкость проявляется заметнее (рис. 8).

Другим, широко распространенным методом является представление кривых течения в виде степенной функции, поскольку в логарифмических координатах эта функция изображается прямой линией. Большинство же кривых течения в широком диапазоне скоростей сдвига с небольшой погрешностью могут быть заменены прямыми линиями. Некоторые пуристы выступают против использования этого метода, считая, что степенная функция не имеет физического смысла. Это может быть и так, но этот метод прост и в некоторых случаях полезен. Показатель степени служит мерой отклонения от ньютоновского течения, поскольку в случае ньютоновской жидкости показатель равен единице.

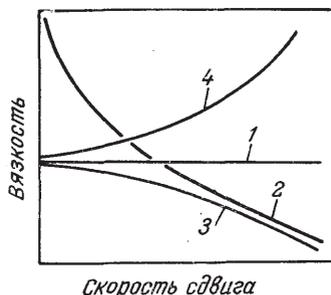


Рис. 8. Зависимость вязкости от скорости сдвига:

1—ньютоновская жидкость; 2—тело Бингама; 3—псевдопластичное тело; 4—дилатантная система.

Наиболее серьезно физически обоснованы взгляды Эйринга и его сотрудников, которые, однако, вызывают определенные возражения. При попытке использовать уравнение Эйринга, о котором говорилось ранее, иногда оказывается, что входящие в него «постоянные» изменяются с напряжением сдвига.

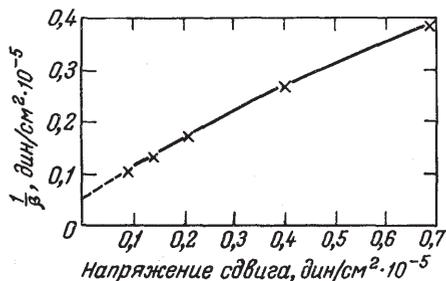


Рис. 9. Определение β экстраполяцией к нулевому значению напряжения сдвига для ацетата целлюлозы при $\frac{L}{D} = \infty$.

Каузмэн и Эйринг предположили, что это происходит в результате ориентации полимерных молекул¹⁴. Согласно мнению Смолвуда³⁰, сегменты молекул агрегируются и при течении под действием напряжения сдвига эти агрегаты могут изменяться. Спенсер и Диллон³¹, исследуя полистирол, наблюдали изменение величины «единицы течения», входящей в уравнение Эйринга. Северс (1950 г.) опубликовал аналогичные данные для полистирола, полиэтилена, полиметилметакрилата, ацетата целлюлозы и этилцеллюлозы²⁹. Им же была введена величина, обратная объему единицы течения, а по смыслу — аналогичная понятию о микронапряжении, введенном Ри и Эйрингом²⁵. На рис. 9 показана зависимость этой величины от напряжения, вычисленная по приведенным выше данным для ацетата целлюлозы. Экстраполируя полученную зависимость, можно получить значение $1/\beta$ при нулевом напряжении сдвига.

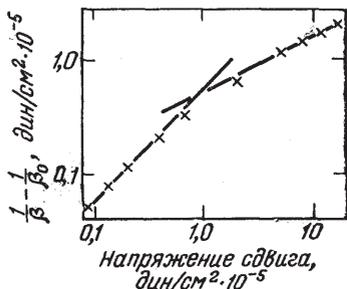


Рис. 10. Определение значения единицы течения в уравнении Эйринга по соответствующему значению напряжения сдвига.

зависимость этой величины от напряжения, вычисленная по приведенным выше данным для ацетата целлюлозы. Экстраполируя полученную зависимость, можно получить значение $1/\beta$ при нулевом напряжении сдвига.

Если из величины $1/\beta$ вычесть значение этой функции при нулевом напряжении сдвига, т. е. $1/\beta_0$, и рассмотреть зависимость $(1/\beta - 1/\beta_0)$ от напряжения, то в довольно широком диапазоне напряжений наблюдается линейная зависимость. На рис. 10 приведены соответствующие данные для ацетата целлюлозы. Можно предположить, что в состоянии покоя полимерные молекулы образуют агрегаты, которые при сдвиге разрушаются.

В последующих работах, особенно в работах Ри и Эйринга (1955 г.), было показано, что для описания экспериментальных данных необходимо учитывать наличие спектра времен релаксации. Эти авторы вводят поправку на спектр времен релаксации, считая, что сегменты перемещаются с одинаковой скоростью, но некоторые из них задерживаются соседними слоями потока. Следовательно, отдельные части молекулы будут иметь различную скорость в потоке, а это вызывает задержку перестройки молекулы в потоке. Вводя эту поправку, авторы удачнее, чем прежде, смогли объяснить ряд известных явлений.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Хорошо известно, что увеличение температуры вызывает уменьшение вязкости расплава полимеров. Но у различных типов полимеров степень изменения вязкости различна. Данные, полученные Северсом²⁹ и представленные на рис. 11, показывают характер температурной зависимости вязкости, вычисленной при нулевом значении напряжения сдвига для различных полимеров.

График на рис. 11 построен в координатах $\lg \eta - 1/T$, что позволяет рассматривать углы наклона прямых как меру энергии активации вязкого течения. Повышение температуры оказывает более сильное влияние на вязкость тех полимеров, которые обладают более высокой энергией активации. Энергия активации течения полиэтилена (неполярного полимера) весьма мала, что обусловлено слабым межмолекулярным взаимодействием; чем выше полярность, тем сильнее межмолекулярное взаимодействие и тем выше энергия активации. Наибольшая энергия активации наблюдается при течении этилцеллюлозы.

Эту особенность этилцеллюлозы объясняют тем, что в этилцеллюлозу добавляют сильнополярный пластификатор. Полагают, что высокая энергия активации есть результат сильного взаимодействия молекул пластификатора с молекулами

полимера. При экструзии этилцеллюлозы наблюдаются интересные явления. При низких напряжениях сдвига выходящий расплав весьма вязок. Но стоит увеличить напряжения сдвига, как текучесть увеличится настолько, что становится трудным поддерживать стабильность процесса экструзии. Такой режим течения сохраняется на расстоянии нескольких сантиметров от того места в фильере, где создаются высокие напряжения сдвига. С увеличением текучести полимер становится похожим на струю воды или по крайней мере светлого масла.

Если зависимость логарифма вязкости от обратной величины абсолютной температуры рассмотреть в достаточно широком диапазоне температур, то наблюдаются заметные отклонения от линейной зависимости.

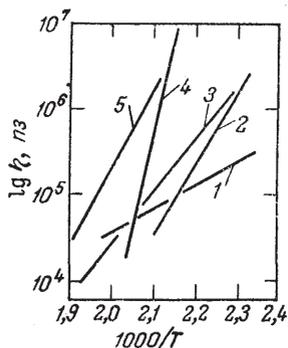


Рис. 11. Температурная зависимость вязкости полимеров:

1—полиэтилен, 2—ацетат целлюлозы; 3—полистирол; 4—этилцеллюлоза; 5—полиметилметакрилат.

Согласно Дайнесу⁸, это объясняется тем, что с повышением температуры уменьшается порядок в расположении молекул. Или, иначе говоря, молекулярная структура становится более беспорядочной. При течении изменяется конформация молекулярных цепей. Чем в большем беспорядке они находятся, тем легче заставить их деформироваться. Следовательно, для изменения вязкости в области высоких температур требуется затратить меньшее количество энергии, чем при низких температурах.

При прохождении расплава через капилляр вискозиметра наблюдаются значительные перепады давления, достигающие иногда сотен атмосфер. Энергия, выделяющаяся при этом, превращается в тепло, большая часть которого рассеивается в окружающей среде. Некоторое же количество тепла расходуется на повышение температуры материала, вызывая тем самым снижение вязкости²¹.

Такое повышение температуры наиболее сильно может сказаться в ротационном вискозиметре, в котором материалы подвергаются сдвигу в течение более длительного времени, чем в капиллярном. Вельтман предложила метод³⁶, который позволяет учитывать изменение температуры в ротационном вискозиметре. Она показала, что в некоторых случаях снижение напряжения сдвига вследствие увеличения температуры и уменьшения вязкости ошибочно принимали за тиксотропию. Кроме того,

Вельтман указала на ряд случаев, когда действительно наблюдается истинная тиксотропия, т. е. снижение напряжений сдвига во времени.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Легко представить себе, что увеличение давления приводит к сближению молекул и повышению тем самым вязкости. Максвелл и Янг¹⁶, а позднее Вестовер³⁹ количественно оценили этот эффект в полимерах. Вестовер использовал капиллярный вискозиметр (рис. 12), в котором полимер передавливался из полости высокого давления в полость с несколько меньшим

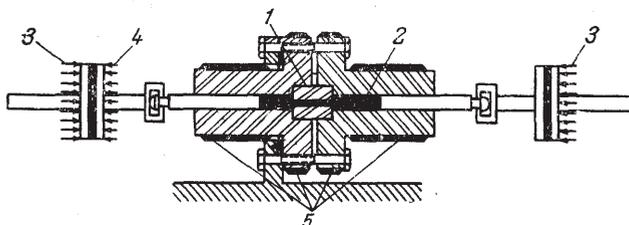


Рис. 12. Капиллярный вискозиметр:

1—капилляр; 2—расплав; 3—гидростатическое давление; 4—дифференциальное давление; 5—нагреватели.

давлением. Например, в первой полости поддерживалось давление 1400 атм, а во второй—1260 атм. Таким способом изучалась вязкость полимера по крайней мере при давлении 1260 атм. При обработке экспериментальных данных учитывались входные потери. Данные Вестовера приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

| Полимер | Индекс расплава | Отношение вязкости при 1750 атм к вязкости при 140 атм |
|---|-----------------|--|
| Полиэтилен, плотность 0,96 | 5,0 | 4,1 |
| Полиэтилен, плотность 0,92 | 2,1 | 5,6 |
| Полиэтилен, плотность 0,92 | 0,3 | 9,7 |
| Полиэтилен, плотность 0,945 | 0,2 | 6,8 |
| Полипропилен, плотность 0,907 | — | 7,3 |
| Полистирол | — | 100,0 |

Из табл. 1 видно, что полиэтилен высокой плотности менее чувствителен к давлению, чем полиэтилен низкой плотности. Кроме того, высокомолекулярный полиэтилен (материал с меньшим значением индекса расплава) подвержен более сильному влиянию давления, чем полиэтилен с низким молекулярным весом. Полипропилен и полиэтилен средней плотности почти одинаково реагируют на изменение давления. Было замечено также, что при давлении порядка 560—680 *атм* начинается процесс кристаллизации, а при достижении 700 *атм* скорость кристаллизации увеличивается. Это связано с тем, что внешнее давление сближает молекулы, способствуя кристаллизации, которая наступает значительно выше температуры плавления, соответствующей низкому давлению. Наиболее существенно влияние давления на вязкость полистирола, которая увеличивается в сто раз. Молекулы полистирола по сравнению с полиэтиленом содержат очень большие боковые группы—бензольные кольца. Эти группы препятствуют плотному расположению молекулярных цепей, а при течении полистирола выступают в роли внутреннего пластификатора. При таком строении цепей имеется свободное пространство для их уплотнения и, следовательно, существует возможность изменения вязкости полимера в широком диапазоне. Исследованный перепад давлений очень часто имеет место при литье под давлением полистирола и, конечно, при этом ни в коем случае нельзя пренебрегать повышением вязкости. Можно надеяться, что в скором времени появятся дополнительные данные, необходимые для расчета процесса литья.

ВРЕМЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ*

Помимо температуры и давления, на вязкость полимеров оказывает влияние время, в течение которого действуют напряжения сдвига. Имеется значительное количество данных, касающихся проявления этого эффекта в растворах полимеров,

* Рассуждения автора, касающиеся временных эффектов, наблюдаемых при течении полимеров, не строги. Вследствие того что расплавы обладают не только вязкостными, но и упругими, и прочностными свойствами, неустановившиеся напряжения, измеряемые в ротационном вискозиметре в условиях постоянной скорости сдвига, отнюдь не характеризуют вязкости, так как, вообще, само понятие о вязкости для таких систем, как расплавы полимеров, достаточно строго может быть сформулировано лишь для установившегося режима течения. Подробнее об этом см. в работах Г. В. Виноградова с сотрудниками [ДАН СССР, 148, № 2, 369 (1963); Высокомолекулярная химия, 6, № 8, 1515 (1964); Прикладная механика и техническая физика, № 5, 66 (1964)], посвященных реологии расплавов полимеров.—Прим. ред.

суспензиях и гелях. Однако очень мало работ посвящено изучению влияния длительности воздействия на вязкость расплавов полимеров. Бухдаль⁴, измеряя вязкость полистирола на ротационном вискозиметре, нашел, что при постоянном напряжении сдвига и температуре ниже 200 °С происходит заметное снижение вязкости в течение 15 ч. При температурах выше 200 °С временная зависимость вязкости исчезает. Дайнес и Клемм, исследуя полиэтилен при 130 °С на сдвиговом вискозиметре типа плоскость—плоскость, получили следующие данные⁷:

| | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Молекулярный вес поли- этилена | 12 000 | 18 000 | 20 000 | 26 000 | 28 000 | 36 000 |
| Продолжительность выхо- да на режим течения с постоянной вязкостью, сек | 120 | 150 | 350 | 400 | 700 | 1000 |

Из этих данных видно, что продолжительность выхода на режим течения с постоянной вязкостью увеличивается с повышением молекулярного веса. Другими словами, длинные молекулы медленнее переходят в равновесные состояния, чем короткие. Дайнес и Клемм (так же как Бухдаль для полистирола) нашли, что с повышением температуры выход на режим постоянной вязкости происходит быстрее. Ими же было найдено, что вязкость поливинилхлорида может изменяться в течение 25 мин после начала опыта. Очевидно, учет временных эффектов очень важен. Так, течение полимера через экструзионную насадку продолжается не более нескольких секунд или долей секунды. Поэтому ниже некоторой критической температуры невозможно достичь равновесного состояния даже при очень большом значении отношения L/D . Однако, если температура достаточно велика, подобных проблем не возникает.

Макромолекулы под действием напряжения сдвига деформируются. Время, необходимое для уменьшения величины деформации приблизительно на 30% от своего первоначального значения, называется временем запаздывания. Декстер⁶, исследуя полиэтилен на ротационном вискозиметре, нашел, что время запаздывания с увеличением напряжения сдвига и температуры уменьшается, причем с изменением напряжения сдвига—по экспоненциальному закону. Например, время запаздывания при температуре 210 °С с уменьшением напряжения сдвига от $1,5 \times 10^5$ до 6×10^3 дин/см^2 увеличивается с 0,05 сек до 10 сек, т. е. с уменьшением напряжения сдвига в 25 раз время запаздывания возрастает в 200 раз.

До сих пор мы говорили о происходящих во времени обратимых изменениях структуры полимера. Однако, если подвергать полимер сдвигу в течение достаточно длительного промежутка времени, то под влиянием двух факторов: деформации сдвига и температуры—может произойти разрыв полимерных цепей и уменьшение молекулярного веса.

Подвергая образец полиизобутилена многократному деформированию в вискозиметре, Поль и Лунд²⁴ показали, что сдвиг вызывает механическую деструкцию полимера, скорость которой убывает. При этом полимерные цепи, постепенно уменьшаясь в длине, достигают такого размера, что уже могут релаксировать без разрывов. Скотт и Кога²⁷, многократно экстрадируя один и тот же образец полиэтилена при температуре от 200 до 280 °С, не наблюдали изменения вязкости его расплава или характеристической вязкости его раствора. Очевидно, что в этих опытах разрыва полимерных цепей не происходило. Однако когда они повторили свой опыт при температуре 340 °С, то наблюдалось постепенное уменьшение вязкости. Поэтому они сделали вывод, что полиэтилен при обычных температурах переработки не деструктурирует; уменьшение же вязкости при высоких температурах указывает на преобладающую роль термической деструкции по сравнению с механодеструкцией.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Флори¹⁰ (1940 г.), исследуя вязкость линейных полиэфиров методом падающего шарика, пришел к следующей закономерности: логарифм вязкости пропорционален средневесовому молекулярному весу в степени $1/2$. Эта закономерность была подтверждена Дайнесом и Клеммом⁷ для полиэтилена на плоскости типа плоскость—плоскость.

Длина молекул в полимерах, получаемых в промышленных масштабах, изменяется в широких пределах: от очень коротких молекулярных цепей до очень длинных. Эти колебания зависят от условий синтеза и природы полимера. Вывод о зависимости вязкости от молекулярного веса можно сделать почти интуитивно: повышение молекулярного веса должно увеличивать вязкость, т. е. сопротивление течению. Однако характер влияния молекулярновесового распределения не является столь очевидным. На практике мерой текучести материала в широком диапазоне давлений и температур может служить длина заполняемой спирали специальной литьевой формы.

Метцнер и Гамильтон²⁰ нашли, что полиэтилены с одинаковыми индексами расплава или одной и той же текучестью при низких скоростях сдвига по-разному заполняют спираль, или, иначе говоря, полиэтилены с различными индексами расплава или текучестью могут одинаково заполнять спирали литьевой формы. Последние работы Милса, Мура и Пуфа²³, а также Мартиновича, Бока и Мак-Корда¹⁵ показали, что с расширением молекулярновесового распределения увеличивается чувствительность вязкости полимера к скорости сдвига. Это означает, что чем более различаются молекулярные веса макромолекул в полимере, тем значительнее снижается вязкость с возрастанием напряжений сдвига.

Реологи уже более четверти века доказывают, что для характеристики полимера необходимо иметь полную кривую течения. Это же требование относится и к растворам, суспензиям и гелям. Однако в большинстве случаев поставщики и потребители сырья продолжают характеризовать реологические свойства полимеров, применяя методы малых скоростей сдвига. Такие методы могут быть полезными для контроля реологических свойств различных партий полимеров, незначительно отличающихся друг от друга, или семейства полимеров одного и того же типа. Когда же оцениваются материалы, полученные различными способами, или полимеры разных типов, то для наиболее полной их характеристики необходимо расширить область напряжений сдвига. Грин в своей книге, выпущенной в 1949 г., указал на необходимость получения всей кривой течения полимера¹². Диллон и Джонсон еще в 1933 г., исследуя невулканизованную резину, рассмотрели различные типы приборов, применяемых для измерения вязкости. Они пришли к выводу, что скорости сдвига в промышленном оборудовании значительно выше, чем скорости сдвига, реализуемые в вискозиметрах. Следовательно, условия получения данных на низкоскоростных вискозиметрах весьма далеки от тех условий, которые встречаются в реальных машинах.

Северс (1950 г.) вычислил скорости сдвига в литьевой машине²⁹. Они оказались равными 56 000—72 000 сек^{-1} . Поэтому данные, полученные при скоростях сдвига меньше чем 1 сек^{-1} , не имеют смысла для расчета характеристик литьевых машин. Можно надеяться, что данные, собранные Вестовером, окажут добрую услугу поставщикам сырья, натолкнув на мысль о необходимости снимать для выпускаемых материалов кривые течения, а инженеры-пластмассчики, когда они приобретут достаточную квалификацию, будут использовать эти данные более правильно. В настоящее время существует ряд методов

подбора каталитической системы при синтезе полимеров, с помощью которых удастся изменять молекулярновесовое распределение в достаточно широких пределах, а следовательно, влиять на характер течения полимеров при различных скоростях сдвига.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Влияние строения молекул на реологические свойства полимеров подробнее будет рассмотрено ниже. Здесь укажем только, что любое повышение энергетического барьера, например ограничение вращения звеньев цепи или какое-либо другое уменьшение внутренней гибкости цепи, оказывает влияние на текучесть полимеров. Сильное влияние на текучесть полимеров оказывает, например, наличие в молекулах двойных связей, ароматических групп и длинных боковых ответвлений. Полярность молекул или их поляризуемость оказывает влияние не только на величины напряжений или скорости сдвига, но также и на температурную зависимость вязкости.

ЭФФЕКТ ВАЙССЕНБЕРГА

Барус (1893 г.) наблюдал эффект упругого последствия при экструзии морского клея². Он заметил, что нарезанные из выдавленных прутков цилиндрики спустя несколько часов изменяют свою форму: на одном из торцов цилиндра образуется выпуклая поверхность, а на другом—вогнутая. Он сделал вывод, что таким образом проявляется запаздывающая упругость. Это же явление в синтетических полимерах протекает значительно быстрее, и при выдавливании полимера из насадки происходит в течение долей секунды. Если же полученные таким образом прутки нагреть до температуры, при которой релаксационные процессы протекают до конца, то можно наблюдать дальнейшее изменение формы образцов.

Герцог и Вайссенберг (1928 г.) установили, что в полимерах, подвергнутых сдвигу, возникают нормальные силы¹³. Можно предположить, что при течении полимера в капилляре происходит ориентация структурных единиц в потоке. По выходе из капилляра напряжения сдвига перестают действовать. Естественно, что молекулы стремятся возвратиться в исходные (неориентированные) положения. В действительности процесс релаксации происходит и при течении в самом капилляре, в результате этого стенки капилляра испытывают давление, направленное по нормали к поверхности. В случае ротацион-

ного вискозиметра давление действует на вращающуюся плоскость. Величину этого давления можно оценить по силе, с которой расплав полимера стремится приподнять верхнюю плоскость.

Спенсер и Диллон (1948 г.) измерили увеличение диаметра прутков полистирола после его выхода из капилляра³¹. Северс (1950 г.) провел аналогичные измерения на различных материалах²⁹. Было установлено, что с увеличением температуры и молекулярного веса может происходить как увеличение, так и уменьшение диаметра экструдата. На этом основании он сделал вывод о существовании двух противоположно действующих механизмов. Однако большая часть полученных им данных указывает на то, что с повышением молекулярного веса и уменьшением температуры значение относительного увеличения диаметра экструдата возрастает.

Разбухание экструдата не всегда полностью реализуется из-за того, что вязкость полимеров с высоким молекулярным весом при низкой температуре чрезвычайно велика. Очевидно, максимальное разбухание экструдата происходит при каких-то промежуточных значениях температуры и молекулярного веса. Иначе говоря, упругость, а следовательно и разбухание, тем выше, чем выше молекулярный вес полимера. Однако разбухание замедляется вследствие высокой вязкости материала. И наоборот, в низкомолекулярных полимерах расширение невелико, но оно реализуется значительно легче и быстрее вследствие низкой вязкости. Аналогично влияет изменение температуры. Меррингтон (1945 г.) заметил, что при высоких напряжениях сдвига упругое восстановление происходит на значительном расстоянии от выхода, а при низких—ближе к капилляру¹⁹. Метцнер с сотрудниками (1960 г.) показали, что устройство конического входа в капилляр уменьшает разбухание²², а Милс, Мур и Пуф²³ (1960 г.) нашли, что для разветвленного полиэтилена диаметр экструдата уменьшается, а для линейного—несколько возрастает с увеличением молекулярного веса. Это явление можно объяснить противоположным действием механизмов, вызывающих восстановление полимера и препятствующих его деформированию. Один из способов проверки такого объяснения заключается (как это предложил Северс) в том, что экструдат прогревается в ванне при температуре экструзии и затем измеряется его диаметр.

Практическое значение разбухания расплава состоит в том, что размеры изделий, получаемых методом экструзии или каландрования, оказываются больше, чем размеры калибрующего зазора. Поэтому, чтобы получить изделие желаемого раз-

мера, необходимо уменьшить размеры калибрующего зазора или увеличить вытяжку. Уменьшение калибрующего зазора может повлиять на производительность машины, а увеличение вытяжки может вызвать нежелательную ориентацию в изделиях. Снижения разбухания экструдата можно добиться с помощью конического входа в калибрующий зазор, а также уменьшая скорость экструзии или снижая молекулярный вес полимера.

Другое практическое использование так называемого «эффекта Вайссенберга» было предложено Максвеллом и Скалора¹⁷. При сдвиговых деформациях полимера, расположенного между двумя параллельными пластинами, возникает сила, которая стремится раздвинуть пластины. Если в центре одной из пластин сделать отверстие, то возникающая сила окажется достаточной, чтобы полимер смог выдавиться из отверстия. Максвелл и Скалора сконструировали экструдер, работающий на этом принципе. Главная часть экструдера—это камера, в которой помещен вращающийся диск. Полимер подвергается сдвигу между вращающимся диском и стенкой камеры. При действии упругих или «нормальных» сил полимер выдавливается через отверстие, расположенное в центре камеры. Хотя конструкция этой машины еще несовершенна, перспективы ее использования очевидны, в особенности для переработки тех полимеров, для которых желательно обеспечить минимальную продолжительность пребывания в машине. Величина описанного эффекта зависит от упругости полимера. Метцнер с сотрудниками показал, что экструзия полипропилена этим методом более перспективна, так как его эластичность в 150 раз превышает эластичность полиэтилена²².

«РАЗРУШЕНИЕ РАСПЛАВА»

При чистке цилиндра литевой машины, когда материал выдавливается через сопло на воздух, отчетливо видно, как струя полимера закручивается спиралью и поток становится нерегулярным и пульсирующим. Течение такого типа может также возникать и при литье в форму. В обычных условиях наблюдать это явление трудно, однако Джилмору и Спенсеру¹¹ удалось сфотографировать такой поток. Согласно Рейнеру²⁶, нерегулярное течение может или вызываться «рейнольдсовской» или «структурной» турбулентностью, т. е. разрушением полимера. Насон^{23,а} заметил, что экструзия при высоком давлении сопровождается возникновением шероховатой и волнистой поверхности изделий. Он считал, что это

происходит при некотором критическом значении числа Рейнольдса. Спенсер и Диллон³² пришли к выводу, что нерегулярность течения возникает вследствие перестройки потока при выходе из капилляра и связана с накоплением больших упругих деформаций в наружных слоях потока. Они заметили также, что значение критического напряжения при этом изменяется обратно пропорционально молекулярному весу полимера.

Северс, изучая явления «разрушения расплава» на различных полимерах, заметил, что для данного полимера и при определенной геометрии капилляра критическое значение напряжения сдвига не зависит от температуры²⁹. Он заметил также, что при низких напряжениях сдвига струя обрывается непосредственно в выходном сечении капилляра. Это свидетельствует о хорошей адгезии расплава к стенкам капилляра. И наоборот, при напряжениях сдвига выше критического можно вытянуть наружу полимер из капилляра, что говорит о плохой адгезии расплава.

Северс также полагает, что при высоких напряжениях сдвига возрастает ориентация макромолекул в потоке.

Скоростная киносъемка (1000 кадров в секунду) выходящей струи показала, что перед выходом из капилляра происходит отслоение потока от стенки. Северс сделал вывод о том, что это явление происходит и не только у самого выхода. Слои полимера, расположенные у стенок капилляра, подвергаются действию более высоких напряжений сдвига, а времена релаксации в них—малы. Он считает, что эти слои релаксируют настолько быстро, что это вызывает разрывы в потоке.

Торделла^{33, 34, 35} после тщательного анализа описываемого явления сделал вывод о том, что нерегулярность возникает вследствие разрушения расплава при входе в капилляр. Он считает, что сдвиг, происходящий у входа в капилляр, вызывает закручивание потока. Он также пришел к выводу, что местные завихрения потока связаны с возникновением разрывов в расплаве. Используя вискозиметр с прозрачными стенками, Торделла непосредственно обнаружил, что отдельные частицы могут двигаться навстречу потоку. Это указывает на то, что в некоторых случаях разрывы возникают действительно перед входом в капилляр.

Вестовер и Максвелл³⁷ связывали возникновение неустойчивого течения с рейнольдсовской турбулентностью. Однако найденное критическое значение числа Рейнольдса настолько велико, что при экструзии абсолютного большинства полимеров оно недостижимо, и правильность такого

представления весьма сомнительна. Шулкин и Бой²⁸ установили, что значение критического напряжения сдвига возрастает с уменьшением угла входа. Поэтому, используя комбинацию различных углов при переходе от канала большего диаметра к меньшему, можно таким образом избежать разрушения расплава.

Метцнер²², экструдировав расплав через канал «бесконечной» длины, установил, что нерегулярность возникает из-за влияния входа в капилляр. Он не наблюдал разрывов, если выдавливал расплав из предварительно заполненного капилляра, тогда как в обычных каналах при тех же значениях напряжения сдвига нерегулярность возникала.

Милс, Мур и Пуф²³ нашли, что возникновение разрушения расплава зависит от геометрии насадки, молекулярного веса, молекулярновесового распределения и разветвленности полимера. Значение критического напряжения сдвига выше для линейного полиэтилена по сравнению с разветвленным и полимера с более широким молекулярновесовым распределением.

Наиболее высокое значение критического напряжения сдвига было получено при использовании капилляра с углом входа 40° . Так же как Шулкин и Бой, эти авторы пришли к выводу, что разрывы в расплаве возникают при входе в капилляр, когда превышаетя предел упругости внешних слоев. Явление разрушения расплава—весьма спорная тема, всегда вызывающая дискуссии, в особенности на реологических конференциях.

Доказательства, представленные Торделлой, подтвердили мнение о том, что нерегулярности в потоке возникают при входе в капилляр. В этом месте в полимере возникают наибольшие ускорения. Кроме того, максимальные напряжения сдвига возникают на границе у входа в капилляр. Иначе говоря, скорость роста напряжения сдвига в полимере в этой зоне настолько больше времени релаксации, что разрыв расплава происходит так же, как разрыв твердого тела.

Другие наблюдения Торделла показывают, что разрывы расплава могут происходить и при вытяжке экструдата. Результаты опытов Северса, наблюдавшего вытягивание полимера из капилляра, также показывают, что расплав может вести себя подобно твердому телу. Пока нет более убедительных доказательств, можно полагать, что разрывы возникают при входе в капилляр. Если бы существовал некоторый безразмерный критерий, характеризующий обсуждаемое явление, то следовало бы включить в него показатель упругости расплава*.

Этот показатель играл бы более существенную роль, чем силы инерции, учитываемые в критерии Рейнольдса.

В последующих главах мы увидим, как велико влияние особенностей плавления материала, характеристик неньютоновского течения расплава и условий отверждения на переработку полимеров и свойства получаемых изделий.

Литература

1. Bagley E. B., J. Appl. Phys., 28, 624 (1957).
2. Barus C., Am. J. Sci., 3 ed Series, 45, 87 (1893)
3. Boyd R. H., J. Appl. Phys., 29, 953 (1958).
4. Buchdahl R., J. Coll. Sci., 3, 87 (1948).
5. Couette M., Ann. chim. phys., 21, 433 (1890).
6. Dexter F. D., J. Appl. Phys., 25, 1124 (1954).
7. Dienes G. J., Klemm H. F., J. Appl. Phys., 17, 458 (1946).
8. Dienes G. J., J. Appl. Phys., 24, 779 (1953).
9. Dillon J. H., Johnson N., Phys., 4, 225 (1933).
10. Flory P. J., J. Am. Chem. Soc., 62, 1057 (1940).
11. Gilmore G. D., Spenser R. S., Mod. Plast., 27, 8, 117 (Apr. 1951).
12. Green H., Industrial Rheology, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1949.
13. Herzog R., Weissenberg K., Koll. Z., 46, 227 (1928).
14. Kauzmann W., Eyring H., J. Am. Chem. Soc., 62, 3113 (1940).
15. Martinavich R. J., Boeke P. J., McCord R. A., SPE Technikal Papers, 6, 30—1 (1960).
16. Maxwell B., Jung A., Mod. Plast., 35, 3, 174 (1957).
17. Maxwell B., Scalora A. J., Mod. Plast., 37, 2, 107 (1959).
18. Merrington A. C., Nature, 152, 663 (1943).
19. Merrington A. C., Nature, 155, 669 (1945).
20. Metzger A. P., Hamilton C. W., SPE Technical Papers, 6, 83-1 (1960).
21. Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, гл. I, Изд. «Химия», 1965.
22. Metzner A. B., Carley E. L., Park I. K., Mod. Plast., 37, № 11, 133 (July, 1960).
23. Mills D. K., Moore G. E., Pugh D. W., SPE Technical Papers, 6, 4-1 (1960).

* Такой критерий был предложен в работе А. Я. Малкина и А. И. Леонова [ДАН СССР, 150, № 2, 380 (1963)]. В этой работе было показано также, что «разрушение расплава» может быть объяснено развитием эластической турбулентности, возникающей при определенном соотношении сил вязкости и упругости, действующих при течении упруговязких жидкостей типа расплавов полимеров. См. также Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, А. И. Леонов, Kolloid-Z., 191, 25 (1963); Г. В. Виноградов, В. Н. Манин, Kolloid-Z., 201, 93 (1965).—Прим. ред.

- 23a. Nason H. K., J. Appl. Phys., 16, 338 (1945).
24. Pohl H. A., Lund J. K., SPE Journal, 15, 390 (1959).
25. Reet T., Eyring H., J. Appl. Phys., 26, 800 (1955).
26. Рейнер М., Деформация и течение, Гостоптехиздат, 1963.
27. Schott H., Kaghan W. S., Mod. Plast., 37, № 7, 116 (March, 1960).
28. Schulken R. M., Boy R. E., SPE Journal, 16, 423 (1960).
29. Severs E. T., Ph. D. Thesis, Univ. of Delaware, Newark, 1950; University Microfilms, 62-1551, Ann. Arbor.
30. Smallwood H. M., J. Appl. Phys., 8, 505 (1937).
31. Spencer R. S., Dillon R. E., J. Coll. Sci., 3, 163 (1948).
32. Spencer R. S., Dillon R. E., J. Coll. Sci., 4, 241 (1949).
33. Tordella J. P., J. Appl. Phys., 27, 454 (1956).
34. Tordella J. P., SPE Journal, 12, № 2, 36 (1956).
35. Tordella J. P., SPE Journal, 13, № 8, 36 (1957).
36. Weltman R. N., Kuhns P. W., J. Coll. Sci., 7, 218 (1952).
37. Westover R. F., Maxwell B., SPE Journal, 13, № 8, 27 (1957).
38. Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, Изд. «Химия», 1965.
39. Westover R. F., SPE Technical Papers, 6, 80-1 (1960).

IV

ГЛАВА

◆ ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Контурные древних стен в Мексике точно повторяют волнистые очертания местности. Однако несколько веков тому назад эта местность была равниной и древние строители-ацтеки построили гладкие стены. Со временем очертания местности изменялись. Это происходило настолько медленно, что стены оседали, не разрушаясь. Этот пример свидетельствует о возможности течения твердых тел. Течение ледников, деформация железобетонных балок, ползучесть сталей—все это примеры течения твердых тел. Твердые пластмассы также могут течь.

На текучесть твердых тел оказывают влияние три основных фактора: сила, температура и время. Наличие силы необходимо для возникновения течения независимо от того, прилагается ли она извне или возникает в самом материале. Влияние температуры на движение молекул рассматривалось в предыдущих главах. Время является весьма существенным фактором, поскольку процесс течения происходит во времени. Более того, при решении вопроса о том, находится ли полимер в твердом состоянии или в жидком, основную роль играет масштаб времени. Например, кусок поливинилацетата, если взять его в руку, покажется твердым, но если положить этот кусок на полку и в течение нескольких дней выдержать при комнатной температуре, то он сползет с полки, подобно тому, как стекает ледник с горы, т. е. во многих случаях отсутствуют четко выраженные различия между твердыми и жидкими состояниями полимеров. В настоящей главе к твердым мы будем относить полимеры при температуре ниже их температуры размягчения, т. е. твердым полимер можно назвать тогда, когда в течение выбранного масштаба времени он сохраняет еще свою форму.

Свойства твердых полимеров можно характеризовать по-разному. Так, с точки зрения возможностей практического

использования полимеров, важно знать их макроскопические физические свойства. Наиболее часто полимеры характеризуют по таким показателям, как прочность, хрупкость и твердость. Другие свойства полимеров, например теплофизические, оптические и электрические, вообще, не связаны с реологией и поэтому не будут рассматриваться в настоящей книге. Полимеры можно классифицировать и по микроструктурным особенностям, т. е. по размеру и форме молекул и т. п. Можно также рассматривать полимеры, сравнивая их с различными механическими моделями или другими системами.

Методы измерения определенных физических характеристик полимеров состоят в том, что выделяется и изолированно изучается влияние одного из параметров, определяющих условия работы полимера.

Область применения материалов зависит от того, какими свойствами они обладают. Например, пластмассовый мундштук курительной трубки должен сохранять постоянство размеров, хорошо противостоять абразивному износу, обладать химической стойкостью, усталостным сопротивлением, прочностью при сжатии. Известно не так уж много полимеров, которые обладают свойствами, удовлетворяющими столь жестким требованиям курильщиков.

Одним из наиболее серьезных недостатков лабораторных испытаний является ограниченность выбора масштаба времени. Обычно для определенного вида испытаний принимают стандартный масштаб времени, который может совпадать или отличаться от промежутка времени, в течение которого работает изделие. Этот промежуток может быть очень коротким, например всего 1×10^{-10} сек при детонации азида свинца⁹, и очень длительным (трубы, находящиеся под действием гидростатического давления, должны исправно служить десятки лет).

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Испытания на растяжение

Испытания на растяжение обычно состоят в том, что исследуемый образец устанавливают в зажимы разрывной машины, затем зажимы разводят с постоянной скоростью, изменяя возникающую нагрузку. В начальной стадии испытаний отношение напряжения, которое рассчитывают как нагрузку, деленную на площадь поперечного сечения образца, к относительной деформации постоянно. Это отношение называют мгновенным модулем упругости, который по смыслу соответствует модулю Юнга,—величине, широко применяемой при расчетах метал-

лических конструкций. Прямолинейность зависимости напряжения от деформации сохраняется вплоть до точки, соответствующей началу течения материала (предел текучести). Теоретически вплоть до этой точки материал ведет себя как упругое тело, т. е. при снятии напряжения образец принимает свою первоначальную форму. При достижении предела текучести возникает вязкое течение, и небольшое увеличение напряжения или даже поддержание постоянного напряжения вызывает быстрый рост деформации. В конце концов при данном напряжении материал разрывается. Напряжение, при котором происходит разрыв образца, называют пределом прочности при растяжении, а соответствующее удлинение—предельным удлинением. Иногда удлинения измеряют в промежуточной точке при некотором выбранном значении напряжения.

Описанная картина разрыва полимерного образца является идеальной. На практике зависимость «напряжение—деформация» редко содержит прямолинейный участок. Следовательно, модуль упругости измеряется обычно при некотором условном значении напряжения. Хрупкие материалы, вообще, не обладают пределом текучести; разрыв таких материалов наступает раньше, чем может проявиться их текучесть. У некоторых же материалов предельные удлинения столь велики, что при растяжении образцы становятся длиннее, чем максимально возможное расстояние между зажимами испытательной машины, поэтому разрушения таких образцов зарегистрировать не удается.

Для метода испытания на растяжение очень важен выбор скорости приложения нагрузки. Некоторые материалы при медленном нагружении оказываются мягкими и эластичными, а в случае приложения быстрых или ударных нагрузок становятся хрупкими. Такое поведение материалов зависит от их времени релаксации.

Испытание на изгиб

Если вас попросят определить гибкость листа этой книги, то это можно сделать так: положите лист на раздвинутые пальцы и большим пальцем другой руки надавите на бумагу, оценивая таким образом величину мускульной силы, необходимой для прогиба листа бумаги (подобным же образом оценивают сопротивляемость изгибу двухопорной балки). Другой способ оценки гибкости бумаги состоит в том, что лист зажимают между двумя пальцами и начинают загибать свободный конец листа. Аналогичным способом оценивают изгиб полимерных

образцов, изготовленных в виде консольной балки. При испытании на изгиб независимо от выбранного метода одновременно оценивают сопротивляемость материала сжатию и растяжению. При изгибе балка сжимается с вогнутой стороны и растягивается с выпуклой.

При небольших деформациях идеально упругого материала модуль сжатия прямо пропорционален модулю растяжения. Поэтому жесткость на изгиб можно оценивать по модулю упругости, измеренному в условиях испытаний на растяжение. Однако при больших деформациях, а также для немонолитных материалов такая закономерность наблюдается далеко не всегда.

При испытании на кручение измеряют сопротивляемость скручиванию пластмассовой полосы или прутка. Испытание на кручение чаще всего проводят с целью оценки гибкости материала при пониженных температурах; поскольку соответствующие приборы занимают мало места, их можно легко установить в холодильнике или термошкафе.

Жесткость, или ударную прочность, оценивают как работу, затрачиваемую на разрушение образца при ударе по нему падающим маятником—копром. Эти испытания проводят на цельных или предварительно надрезанных образцах.

Некоторые материалы весьма чувствительны к надрезу, поэтому ударная прочность ненадрезанных образцов оказывается во много раз выше прочности образцов с надрезом. Ударная прочность особенно чувствительна к скорости приложения нагрузки.

Большинство других методов ударных испытаний осуществляются также с помощью различных падающих грузов.

Твердость

Твердость характеризует сопротивление материала вдавливанию в него посторонних предметов. Существуют два основных метода измерения твердости. Первый—по Роквеллу—состоит в том, что на материал давят с определенной нагрузкой и измеряют величину упругой деформации. По второму методу определяют высоту отскакивания бойка от поверхности образца. Согласно Максвеллу, эта величина для полиэтилена выше, чем для мягкой стали, меди и алюминия. Недостаток этого метода заключается в том, что опыт проводится лишь при одной скорости и величине нагрузки. Максвелл сконструировал специальный прибор, в котором допускается изменение скорости и кинетической энергии бойка. Он установил, что для боль-

шинства пластмасс величина отскока изменяется в зависимости от скорости падения бойка. Интересно, что минимальная высота отскока соответствует некоторому промежуточному значению скорости. Учитывая это, можно классифицировать полимеры по твердости, подбирая характерную для каждого из них скорость падения бойка. Максвелл установил также, что температура практически не влияет на высоту отскока при испытании сшитых полимеров, таких, как меламино-формальдегидные и феноло-формальдегидные смолы, но оказывает сильное влияние при исследовании поливинилхлорида и поливинилацетата.

Максвелл рекомендует проводить определение твердости при таких временных и температурных режимах, которые соответствуют условиям эксплуатации изделий.

Сопротивление процарапыванию

Этот вид испытания часто путают с испытанием на твердость. При вдавливании индентора в пластмассовую деталь твердость характеризуется величиной прилагаемой нагрузки. Однако индентор можно перемещать вдоль поверхности, царапая ее. Сила, необходимая для перемещения индентора, характеризует сопротивление процарапыванию. Известны два метода испытания материала на процарапывание: 1) метод пластической деформации с образованием пазов на поверхности образца; 2) метод хрупкой деформации, при котором от поверхности образца откалываются кусочки материала. Бернхардт нашел², что сопротивление процарапыванию изменяется с изменением скорости движения индентора; он наблюдал также так называемый поверхностный эффект, когда сопротивление процарапыванию изменялось с глубиной проникновения индентора⁶.

Сопротивление абразивному износу

Сопротивление абразивному износу тесно связано с ранее разобранными характеристиками: сопротивлением процарапыванию и твердостью*. Испытания на абразивный износ являются скорее прикладным методом, чем научным. При испытании на абразивный износ поверхность образца обрабатывается «шкуркой», представляющей собой слой песка, нанесенного

* Обзор методов испытаний на твердость, процарапывание и абразивный износ был дан Буром³.

на бумажную или тканевую подложку. Иногда весьма полезны также чистопрактические виды испытаний, как, например, испытание на износ при трении поверхности образца по кафельному полу.

Фрикционные свойства

Простейший метод фрикционных испытаний заключается в перемещении контртела небольших размеров по поверхности пластмассового образца. При этом измеряется прилагаемая нагрузка и усилие, затрачиваемое на перемещение контртела. Другой метод состоит в том, что контртело устанавливают на наклонную плоскость и определяют угол наклона, при котором оно начинает свободно скользить по плоскости. Можно рассмотреть два коэффициента: коэффициент начального или статического трения и коэффициент трения движения или динамического трения; первый из них характеризует силу, необходимую для того, чтобы контртело начало двигаться, а второй—силу, необходимую для поддержания равномерного движения контртела.

Приходилось ли вам когда-либо при езде по скользкой дороге резко останавливать машину? Умелый водитель сможет затормозить на сравнительно коротком отрезке пути, избегая динамического трения, которое значительно ниже статического. Новичку же удастся остановить машину лишь на значительно большем отрезке пути, так как он тормозит, используя относительно низкую силу динамического трения.

Усталость

Усталость обычно выражается количеством циклов деформации, которые образец выдерживает до разрушения. Усталостное разрушение большинства полимеров наступает при напряжениях, значительно меньших предела текучести материала. Это напряжение обычно довольно мало, и образец под действием равного статического напряжения может изгибаться без разрушения неограниченно долго. В этом виде испытаний, так же как и в других случаях, скорость приложения нагрузки играет важную роль, так как влияет на интенсивность рассеивания в теле тепловой энергии.

Ползучесть

При обычных температурах полимерные молекулы находятся в хаотическом тепловом движении. С приложением нагрузки в материале возникает преимущественно направленное

движение молекул, что выражается в ползучести, или «холодном» течении. Чем больше приложенная сила и выше температура, тем заметнее ползучесть. Это обстоятельство необходимо учитывать при эксплуатации всевозможных сосудов и труб, которые продолжительное время находятся под действием постоянного гидростатического давления, что в конце концов может привести к их разрушению.

Плотность

Плотность аморфных полимеров практически не зависит от различий в условиях их переработки, хотя поглощаемый воздух или остатки низкомолекулярных продуктов, содержащихся в полимере, могут несколько влиять на их плотность. Но в кристаллизующихся полимерах плотность непосредственно связана с характером упаковки молекул, т. е. с кристаллическостью полимера.

СТРУКТУРА

В предыдущих главах мы в основном рассматривали макроскопические физические свойства материала. Эти свойства можно увидеть, почувствовать или измерить с помощью различных приборов. Другой подход к изучению свойств полимеров состоит в определении молекулярного строения и конформаций макромолекул.

Строение молекул

Строение полимера определяет его свойства. «Скелет» (основная цепь) большинства полимерных молекул представляет собой цепочку, состоящую из углеродных атомов, но в отдельных случаях может состоять из других элементов, например, из кремния. В полиолефинах атомы в основной цепи связаны углеродными связями, в других полимерах можно найти амидные, эфирные и другие связи. Некоторые из этих связей, такие, как эфирные или амидные, способны сильно взаимодействовать с соседними молекулами, влияя тем самым на свойства полимеров. В некоторых полимерах, например в поливинилхлориде, основная цепь образована углеродными атомами, но вдоль цепи располагаются полярные атомы хлора, что, в частности, позволяет прочно удерживать молекулы пластификатора. Другие полимерные цепи несут громоздкие боковые группы, например в молекулу полистирола входят крупные бензольные ядра. Они препятствуют плотной упаковке и сильно влияют тем самым на физические свойства полимера.

Форма молекул

Полимеры, молекулярные цепи которых построены беспорядочно, не способны образовывать правильную плотную структуру. Напротив, полимерные цепи, построенные регулярно, могут плотно укладываться и создавать кристаллические образования вдоль цепи. Кристаллиты могут образовываться даже в присутствии боковых групп, если они расположены регулярно. Многие природные полимеры, например натуральный каучук или шерсть, являются кристаллическими. К кристаллизующимся полимерам относятся также искусственно созданные полимеры нейлон и сараф. В последнее время путем стереоспецифической полимеризации удается получать линейные полимеры высокорегулярного строения вместо разветвленных цепей со случайно расположенными боковыми группами. Довольно просто свернуть в спираль шланг для полива так, чтобы его витки были уложены ровными рядами. Однако, если попытаться также ровно уложить перекрученный шланг, то сделать это будет совсем не просто. То же самое относится к полимерам. Если отдельные группы расположены беспорядочно по длине молекулярной цепи или если цепи перепутаны, то уложить их тесно друг к другу невозможно. Если же молекулы строго линейны и боковые группы располагаются регулярно через определенные интервалы, то существует возможность настолько тесно уложить молекулярные цепи, что действие межмолекулярных сил приведет к образованию кристаллитов. В таких полимерах, как линейный полиэтилен или изотактический полипропилен, кристаллиты образуются самопроизвольно при охлаждении из расплава.

Молекулярный вес

Большое влияние на свойства полимера оказывает молекулярный вес, т. е. длина молекулярных цепей. Легче распутать короткие цепи в низкомолекулярном полимере, и поэтому полимер с меньшим молекулярным весом разрушается под действием сравнительно низких напряжений. Более того, чем короче цепи, тем больше вероятность разрыва в слабых местах. С ростом среднего молекулярного веса увеличивается межмолекулярное взаимодействие, что в свою очередь приводит к возрастанию прочности.

Сукне и Харрис показали¹¹, что прочность и предельное относительное удлинение ацетата целлюлозы увеличивается с возрастанием молекулярного веса. Однако их данные свиде-

тельствуют о том, что после достижения некоторого предельного значения молекулярного веса дальнейшее его повышение не оказывает влияния на механические свойства исследованных полимеров. Другими словами, при дальнейшем повышении молекулярного веса сверх определенного критического значения увеличение степени «перепутывания» молекул не оказывает никакого положительного влияния. Подобное явление объясняется тем, что разрушение образца может наступить без «распутывания» макромолекул.

Молекулярно весовое распределение

Представим себе футбольную команду, состоящую из одиннадцати человек, вес которых соответственно равен 68, 72, 77, 82, 86, 91, 95, 100, 104, 109 и 113 кг. Любой болельщик может определить средний вес команды, разделив общий вес команды—1000 кг на число футболистов. Средний вес составит приблизительно 91 кг. Назовем это число среднечисловым весом, поскольку этот вес рассчитывался по числу спортсменов в каждой весовой категории, и обозначим его через M_N . Если разобраться, как рассчитывалась эта величина, то получим следующее: количество спортсменов в каждой весовой категории надо умножить на их вес, произведение сложить и сумму разделить на общее количество людей. В нашем примере все это выглядело проще, потому что каждая весовая категория состояла лишь из одного человека. Весь расчет можно представить в следующем виде:

$$M_N = \frac{\sum nm}{\sum n} = \frac{1000}{11} \approx 91$$

где n —число спортсменов в каждой весовой категории;

m —вес, по которому определяется каждая категория.

Но можно рассчитать средний вес и по-другому. Вместо числа спортсменов в каждой весовой категории примем в расчет их вес. У нас есть один человек весом в 68 кг, т. е. 68 кг—это вес спортсменов, входящих в данную весовую категорию. Умножим вес всех спортсменов, входящих в каждую категорию, на вес соответствующей категории, результаты сложим и сумму разделим на общий вес команды. Это можно записать следующим образом:

$$M_W = \frac{\sum nm^2}{\sum nm} = \frac{93\,000}{1000} \approx 93$$

где M_W —средневесовой вес.

Заметьте, что средневесовой вес M_W выше, чем среднечисловой M_N . Это объясняется тем, что M_W в большей степени, чем M_N , зависит от веса более тяжелых спортсменов, потому что в расчетную формулу величина t входит в квадрате.

Те же рассуждения справедливы и для полимеров. В этом случае M_N —среднее значение молекулярного веса, рассчитанное по количеству молекул с одним и тем же молекулярным весом, а M_W —среднее значение молекулярного веса, рассчитанное по весу молекул с одинаковым молекулярным весом.

На рис. 13 показана зависимость числа спортсменов, входящих в каждую весовую категорию, от веса категории для футбольной команды № 1. Чем больше количество весовых категорий, тем дальше M_N отстоит от M_W . Полимеры, содержащие молекулы с разными молекулярными весами, называют полидисперсными, в противоположность монодисперсным полимерам, которые состоят только из молекул одного и того же молекулярного веса.

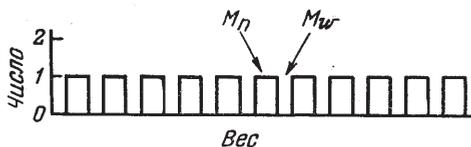


Рис. 13. Веса футболистов команды № 1.

Все синтетические промышленные полимеры—полидисперсны. Монодисперсными являются или природные полимеры или полимеры, получаемые с большим трудом в лабораторных условиях. Вряд ли веса членов футбольной команды или молекулярные веса полимеров распределялись так, как показано на рис. 13. Вероятнее предположить следующий состав футбольной команды:

| Число спортсменов в каждой весовой категории, n | t Вес, кг | nt | nt^2 |
|---|-------------|------|--------|
| 2 | 82 | 164 | 13 448 |
| 3 | 86 | 258 | 22 188 |
| 4 | 91 | 364 | 33 124 |
| 2 | 95 | 190 | 18 050 |
| 11 | | 976 | 86 810 |

Тогда

$$M_N = \frac{\sum nm}{\sum n} = \frac{976}{11} = 88,73$$

$$M_W = \frac{\sum nm^2}{\sum nm} = \frac{86\,810}{976} = 88,94$$

В данном случае M_N и M_W незначительно отличаются друг от друга, что указывает на однородность веса команды. На рис. 14 показана зависимость n от m для футбольной команды № 2. Если вернуться к полимерам, график, подобный показанному на рис. 14, соответствует очень узкому молекулярно-весовому распределению. Согласно экспериментальным данным Танга¹², молекулярные веса фракций полиэтилена изменяются от 3500 до 165 000. Он нашел также, что для типичных промышленных полиэтиленов отношение M_W/M_N колеблется в пределах от 10 до 20. Сужение фракционного состава до монодисперсного достигается последовательным разделением фракций. При этом удается получать фракции, для которых отношение M_W/M_N составляет от 1,2 до 1,5. Но даже эти числа очень высоки по сравнению с отношением $M_W/M_N = 1,002$, которое характеризуется распределением весов в футбольной команде № 2. Кривая распределения весов в команде № 2 резко обрывается, а для полимеров аналогичная кривая обычно имеет низко- и высокомолекулярные «хвосты».

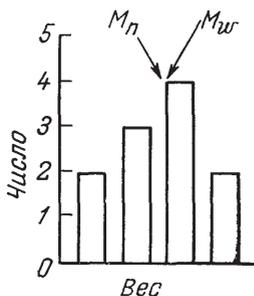


Рис. 14. Веса футболистов команды № 2.

Давайте заменим игрока, весящего 82 кг, очень маленьким футболистом весом 45 кг. Эту замену можно сравнить с добавлением в полимер некоторого количества низкомолекулярной фракции. Эта замена в команде № 2 приведет к уменьшению величины M_N от 88,73 до 85,5, тогда как M_W уменьшится с 88,94 до 87,54. Поскольку M_N в большей степени, чем M_W , зависит от низких весовых категорий, то отношение M_W/M_N увеличится с 1,002 до 1,024.

Теперь произведем замену одного игрока в тяжелой весовой категории. Например, заменим игрока весом 95 кг 136-килограммовым тяжеловесом, что аналогично добавлению высокомолекулярных фракций в полимер. Такая замена вызовет

повышение M_N с 88,73 до 92,6 и M_W с 88,94 до 94,73. Отношение M_W/M_N станет равным 1,023, т. е. изменится почти так же, как и при замене игрока легкой весовой категории. Таким образом, можно сформулировать следующее правило: величина M_N более чувствительна к изменению низкомолекулярных фракций, а величина M_W — к изменению высокомолекулярных фракций.

Существуют различные методы определения значений молекулярных весов разных степеней усреднения. Величину M_N определяют по осмотическому давлению и количеству концевых групп. Величину M_W оценивают методом светорассеяния и по вязкости расплава. По характеристической вязкости судят о так называемом средневязкостном молекулярном весе M_{VIS} , который лежит между M_N и M_W . С помощью ультрацентрифугирования определяют средний молекулярный вес M_Z , который по абсолютной величине больше, чем M_W , и в еще большей степени зависит от высокомолекулярных фракций. Соотношение между перечисленными «средними» значениями молекулярных весов можно выразить следующим образом:

$$M_N < M_{VIS} < M_W < M_Z$$

Конечно, для монодисперсного полимера все молекулярные веса, полученные усреднениями по различным методам, равны между собой.

Влияние молекулярного веса на свойства

Сейчас самое время спросить, а какое отношение имеет этот вопрос к реологии? В ответ на это следует сказать, что молекулярный вес и распределение по молекулярным весам оказывает влияние на свойства и переработку полимеров. Если в футбольную команду поставить игрока весом 45 кг, то противники будут легко переигрывать такого футболиста и это может привести к поражению всей команды. Это сравнение целиком относится к полимерам, испытываемым на растяжение или на удар. Малая величина M_N указывает на то, что в состав полимера входят фракции с низким молекулярным весом, что приводит к снижению прочностных свойств всего образца.

С другой стороны, присутствие в команде игрока весом 136 кг будет снижать темп игры, что аналогично добавлению в полимер фракций высокого молекулярного веса. Для такого полимера характерны высокая вязкость расплава и замедление процесса переработки.

Модели

Третий способ описания свойств полимеров заключается в сравнении их поведения с механическими и электрическими моделями^{1, 7, 10}. Одной из наиболее распространенных механических моделей является модель Кельвина, которая подобна комбинации спиральной пружины и гидравлического амортизатора, применяемых в подвеске автомобилей. Пружина и гидравлический амортизатор расположены параллельно друг другу. Если установить только одну пружину, то сжатие и растяжение пружины под действием приложенной силы будут происходить очень быстро и пассажиры в автомобиле будут ощущать сильную тряску. Амортизатор представляет собой поршень, перемещающийся в цилиндре, заполненном маслом. При движении поршня масло обтекает его или проникает через сделанные в поршне отверстия. Для этого необходимо определенное количество времени. Установка амортизатора параллельно пружине затормаживает и задерживает колебания пружины. Отношение вязкости масла к модулю упругости пружины называется временем запаздывания. Модуль упругости пружины остается практически постоянным, а вязкость масла может заметно меняться. Если холодным утром выехать из гаража на перегретом автомобиле и попасть в выбоину, то можно усомниться, установлены ли, вообще, в автомобиле пружины, поскольку вязкость масла в амортизаторе высока, а следовательно, и время запаздывания очень велико. В этом случае модель Кельвина работает как твердое тело. И наоборот, в жаркий день, после продолжительной езды вязкость масла так снизится и время запаздывания станет настолько малым, что можно подумать, а не потеряли ли вы амортизатор. Возьмем другой случай, когда на большой скорости вы проезжаете по мелким выбоинам. Частота ударов может быть настолько велика по отношению ко времени запаздывания, что вы будете ощущать сильную вибрацию до тех пор, пока не снизите скорость так, чтобы время между двумя ударами было сравнимо со временем запаздывания системы «пружина—амортизатор».

Поведение модели Кельвина считают аналогичным запаздыванию (по отношению к приложенной силе) перемещений полимерных цепей, которое обусловлено влиянием межмолекулярных сил.

Другой распространенной моделью является модель Максвелла, которая состоит из пружины и амортизатора (или просто поршня, погруженного в вязкую жидкость), соединенных последовательно.

Если к этой модели приложить нагрузку, то пружина деформируется весьма быстро, а для перемещения поршня потребуется определенное время. Поскольку перемещение поршня вызовет сжатие пружины, то напряжения уменьшатся. Время, необходимое для снижения напряжений до 37% от начального значения, называется временем релаксации. И в этом случае время релаксации равно отношению вязкости к модулю упругости. Модель Кельвина представляет собой аналог твердых полимеров, а модель Максвелла—полимеров, находящихся в текучем состоянии. Если вязкость в демпфере очень высока, то модель ведет себя как гуковское, т. е. идеально упругое тело, поскольку в движении участвует только одна пружина. Если же вязкость очень мала, то приложенная сила вызывает перемещение поршня практически без деформации пружины. В результате этого движение модели будет напоминать течение ньютоновской жидкости.

Суммируя сказанное, следует добавить, что приложение постоянного напряжения к модели Кельвина приводит к росту деформации со скоростью, определяемой временем запаздывания. Приложение постоянной деформации к модели Максвелла сопровождается снижением напряжения со скоростью, определяемой временем релаксации. Эти модели служат основой для создания различных вариантов более сложных моделей, описывающих спектры времен запаздывания или спектры времен релаксации.

Понятие о спектре времен релаксации используется для объяснения так называемого явления «памяти» полимеров. «Память» полимера можно представить себе на примере следующей истории, рассказанной в одном очень популярном журнале.

В закрытой комнате был найден труп человека. Детектив обнаружил большое число различных улик, но не нашел оружия убийцы. Но у детектива был друг, по профессии химик, который рассказал ему историю о «памяти» полимеров, опубликованную в журнале «Лайф». В этой статье говорилось о том, как из кубиков плексигласа путем деформации их при относительно низкой температуре и высоком давлении были получены диски. Когда эти диски поместили в нагревательную камеру, они вновь приобрели форму кубиков. Вооруженный новыми знаниями о «памяти» полимеров детектив возвратился в комнату, где произошло убийство, и продемонстрировал, как убийца мог превратить плексигласовую пепельницу в нож. После того как убийца прикончил этим смертоносным оружием свою жертву, он спокойно погрузил нож в находящуюся здесь

же кастрюлю с кипящей водой, и снова на столе стояла невинная пепельница. Автор не вспомнил бы эту историю, если бы в свое время он сам не изготовил по просьбе журнала плексигласовые кубики для их рассказа.

Каков же механизм действия «памяти» в рассказанном случае? Исходные кубики были отлиты и отожжены так, что в них не было остаточных напряжений. Формование дисков проводилось при температуре, значительно меньшей температуры отжига. Вследствие высокой вязкости полимера и очень большого времени релаксации, внутренние напряжения остались в изделии в «замороженном» состоянии. Когда диски вновь нагрели до температуры отжига, вязкость, а следовательно и время релаксации, уменьшились настолько, что полимерные цепи смогли возвратиться в свое равновесное состояние и образовать кубики.

Другим примером, иллюстрирующим явление «памяти» полимера, является последовательная деформация образца сначала в одном направлении, а затем в противоположном. После снятия нагрузки образец сначала пройдет мимо состояния равновесия в соответствии с первым режимом нагружения и затем начнет деформироваться в противоположном направлении, лишь теперь приближаясь к равновесному (исходному) состоянию. Это объясняется тем, что полимер обладает широким набором времен релаксации: малые времена релаксации обуславливают начальное движение образца, а большие времена релаксации—его последующую деформацию.

ТИПЫ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

Твердые полимеры можно разделить на три наиболее общие группы: аморфные, кристаллические и сшитые. Но это деление довольно условно. Аморфные полимеры могут содержать небольшие кристаллические области. Практически же все кристаллические полимеры имеют области с аморфной структурой. Более того, кристаллические полимеры отчасти проявляют свойства сшитых полимеров. Слабосшитые полимеры при малых деформациях обладают характерными свойствами аморфных полимеров.

Аморфные полимеры

Аморфные полимеры можно считать переохлажденными жидкостями с очень высокой вязкостью. Из-за этого резко возрастают времена релаксации, что делает аморфный полимер

похожим на твердое тело. Если продолжительность воздействия нагрузки приближается ко времени релаксации, то можно наблюдать явление ползучести. Аморфные полимеры не имеют четковыраженной точки плавления, однако для них характерна точка перехода второго рода*. Если внимательно проследить за изменением объема полимера в процессе охлаждения и построить график зависимости изменения объема от температуры, то на полученной кривой можно выделить точку перегиба, которая соответствует температуре перехода второго рода. Да и вообще, у аморфных полимеров наблюдается не точка, а область размягчения. «Точка» же размягчения может быть определена лишь при фиксации определенных масштабов времени и условий эксперимента.

Кристаллические полимеры

Кристаллическая структура может возникнуть у полимеров в том случае, когда основные цепи одинаково ориентированы, а боковые группы или полностью отсутствуют, или малы, или расположены с высокой степенью регулярности. Кристаллиты образуются из расплава при охлаждении полимера или при вытяжке. Согласно одной из теорий, образование кристаллитов происходит в результате укладки нескольких молекул подобно тому, как располагаются стебли в плетеной корзинке. В соответствии с теорией Келлера и О'Коннора⁵ полимерная молекула, входящая в кристалл, изгибается и складывается в виде ленты. Макромолекулы могут проходить через несколько аморфных и кристаллических областей. Вследствие большой длины молекулярные цепи, проходя через эти области, изгибаются. Поэтому высокомолекулярные полимеры не могут образовывать сплошную кристаллическую структуру. Между кристаллитами располагаются аморфные области, обладающие свойствами, типичными для аморфных полимеров**.

* Это положение неверно. Согласно современным представлениям [см., например, М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН СССР, 103, 795 (1955); ЖТФ, 26, 2204 (1956)], стеклование не есть фазовый переход 2-го рода и, вообще, не есть термодинамический переход, а имеет кинетическую природу.— *Прим. ред.*

** Представления автора о строении кристаллических полимеров сильно устарели в свете результатов, полученных в основном в работах В. А. Каргина и его сотрудников [см. В. А. Каргин, А. Т. Китаigorodский, Г. Л. Слонимский, Коллоид. ж., 19, 131 (1957); В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960, стр. 112—121; В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ, 1962].— *Прим. ред.*

Термины «кристаллит» и «сферолит» заимствованы из минералогии. Оба эти термина применяют для обозначения кристаллов, образованных в вулканической лаве. Сферолиты—большие кристаллические образования сферической формы, растущие в радиальном направлении. Наиболее интенсивный рост сферолитов в полимерах происходит несколько ниже температуры плавления. Процесс кристаллизации обусловлен действием двух противоположно направленных факторов. С понижением температуры возрастает движущая сила процесса образования кристаллов, но одновременно увеличивается вязкость, что препятствует процессу кристаллизации. При очень низкой температуре вязкость становится слишком высокой, чтобы могла происходить перестройка структуры, ведущая к кристаллизации. Выше точки плавления вязкость мала, но кристаллизация происходить не может. При некоторых промежуточных температурах вблизи точки плавления наблюдается максимальная скорость кристаллизации. Кристаллиты оказывают сильное влияние на все физические свойства полимеров. Они действуют как поперечные шивки. Типичными кристаллизующимися полимерами являются политетрафторэтилен (тефлон), полиформальдегид, поликапроамид, полиэтилен и полипропилен.

Полиэтилен высокого давления содержит нерегулярно расположенные боковые группы, что препятствует правильной укладке его цепей. Однако этот полимер все же частично кристаллический.

В последнее время методом стереоспецифической полимеризации получены полимеры регулярного строения с неразветвленными цепями, такие, например, как линейный полиэтилен и изотактический полипропилен. Молекулы линейного полиэтилена образуются в форме правильного зигзага. В молекулах изотактического полипропилена все метильные группы расположены с одной стороны полимерной цепи. Однако такое представление является слишком упрощенным, поскольку молекулярные цепи полипропилена свернуты в спирали, но метильные группы располагаются относительно цепи вполне регулярно, наподобие ступенек спиральной лестницы.

Если молекулярный вес достаточно мал, то полимер может полностью закристаллизоваться, что практически неосуществимо для полимера с высоким молекулярным весом. Поэтому в большинстве полимеров с достаточно высоким молекулярным весом содержатся как аморфные, так и кристаллические области.

Скорость охлаждения

Быстрое охлаждение («закалка») приводит к тому, что молекулы не успевают перестроиться и образовать кристаллическую структуру. Медленное охлаждение способствует росту кристаллов. Поэтому свойства полимеров можно регулировать, изменяя условия технологического процесса.

Сказанное можно наглядно представить себе на примере такой аналогии. Пусть нескольким сотням автомобилистов дали задание: в течение пяти минут поставить свои машины в гараж. Результатом такой спешки явится довольно беспорядочное расположение и низкая плотность автомобилей. Если же автомобилисты имеют в запасе еще двадцать минут, они смогут поставить свои машины в определенном порядке и с высокой плотностью. То же самое справедливо и по отношению к кристаллизуемым полимерам: при быстром охлаждении макромолекулы располагаются беспорядочно и плотность полимера низка, тогда как при медленном охлаждении молекулы успевают расположиться упорядоченно и образовать равномерно упакованную структуру высокой плотности.

Влияние кристалличности на физические свойства

На физические свойства полимеров большое влияние оказывают степень кристалличности, молекулярный вес и молекулярновесовое распределение. Все эти параметры тесно связаны между собой, поэтому их следует рассматривать совместно. Влияние молекулярного веса сказывается, главным образом, в тех случаях, когда существенно развитие больших деформаций, например при изгибе и разрушении образцов, а также при течении полимеров. Мус, Мак-Крум и Мак-Трю⁸ исследовали поведение полиэтилена высокой плотности и изотактического полипропилена в различных температурных областях. При низких температурах у этих полимеров наблюдается только упругая деформация, сопровождающаяся растяжением внутримолекулярных связей и изменением валентных углов. По мере повышения температуры достигается область фазового перехода второго рода, протекающего в аморфных областях*. Этот переход связывают с ограниченным вращением небольших сегментов полимерной цепи. Полагают, что в этом движении участвуют всего лишь два или три мономерных звена. При более высокой температуре в аморфных областях происходит фа-

* См. прим. ред. на стр. 66.

зовый переход первого рода. При этом в движение вовлекаются сегменты, состоящие приблизительно из тридцати мономерных единиц, т. е. возникает интенсивное движение молекул аморфной фазы, кристаллиты же остаются все еще без изменений. При дальнейшем повышении температуры происходит переход и в кристаллической области. Следует обратить внимание на то, что, хотя переход первого рода у полиэтилена наблюдается при 60 °С, а у полипропилена при 0 °С, влияние этого перехода на ударные свойства полиэтилена сказывается слабее, чем в случае полипропилена. Поэтому при комнатной температуре полипропилен более хрупок по сравнению с полиэтиленом. Берч, Фалд, Мак-Тайг и Спурлин⁴ исследовали ряд линейных полиэтиленов с известным содержанием функциональных групп, степенью разветвленности, а также молекулярновесовым распределением (оцениваемым по величине M_w/M_n) и установили, что низкая степень кристалличности и пониженная твердость свойственна изделиям из разветвленных полимеров с узким молекулярновесовым распределением.

Линейные полимеры с узким распределением по молекулярным весам хорошо кристаллизуются: при этом получают полимеры с повышенным модулем упругости, что улучшает работоспособность изделий в условиях больших нагрузок или высоких температур. Танг¹², исследовавший фракционированные образцы полиэтилена высокой плотности, показал, что предел текучести и модуль упругости при растяжении зависят только от кристалличности и плотности, но не от молекулярного веса и молекулярновесового распределения. Прочностные свойства, такие, как предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, ударная вязкость, зависят как от молекулярного веса, так и от молекулярновесового распределения. Эти свойства улучшаются с повышением молекулярного веса и при сужении молекулярновесового распределения. Уига¹³ на примере изотактического полипропилена показал связь, существующую между кристалличностью, молекулярным весом и прочностью на изгиб. Согласно его данным, склонность материала к хрупкому разрушению тем меньше, чем выше молекулярный вес и чем ниже кристалличность.

Это показано на рис. 15, на котором также выделена узкая область перехода от хрупких полимеров к полимерам, разрушающимся не хрупко. Уига считает, что хрупкость зависит от среднечислового молекулярного веса полимера и что увеличение M_n снижает опасность хрупкого разрушения. С другой стороны, текучесть полимера определяется его среднемолекулярным весом. Поэтому желательно снижение

величины M_w . Чтобы обеспечить высокую прочность в сочетании с хорошей текучестью (последнее важно для успешной переработки полимера) желательнее иметь полимер с низким отношением M_w к M_N . Если при данном значении M_w/M_N полимер все еще хрупок, то, чтобы получить желаемый результат, стараются снизить его кристалличность.

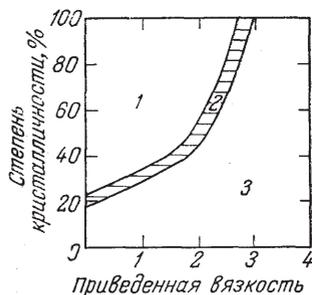


Рис. 15. Хрупкость как функция кристалличности и молекулярного веса:

1—область хрупкого разрушения; прочность на изгиб равна нулю;
2—прочность на изгиб от 0 до 5000;
3—область нехрупкого разрушения; прочность на изгиб более 10000.

Кристаллические полимеры в твердом состоянии обладают более высоким сопротивлением текучести, что дает возможность использовать их в различных конструкциях. В расплавленном же состоянии они текут так же легко, как аморфные полимеры. Свойства полимеров в твердом состоянии наиболее важны с точки зрения эксплуатации пластмассовых изделий.

В последующих главах будут рассмотрены различные стороны применения полимеров в связи с особенностями их состава и строения.

Литература

1. Алфрей Т., Механические свойства высокополимеров. Издательство, 1952.
2. Bernhardt E. C., Mod. Plast., 26, № 2, 123 (Oct. 1948).
3. Boor L., Technical Papers of SPE, 5, 61—1 (Jan. 1959).
4. Burch G. N. B., Feild G. B., McTigue F. H., Spruill H. M., SPE Journal, 13, № 5, 34 (1957).
5. Keller A., O'Connor A., Wiesbaden Conference, October, 1959.
6. Maxwell B., Signal Corps Report PB—126745, August 18, 1954.
7. Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, Изд. «Химия», 1965.
8. Muus L. T., McCrum N. G., McGrew F. C., SPE Journal, 15, № 5, 368 (1959).
9. Pegg H. A., SPE Journal, 12, № 7, 13 (1956).
10. Рейнер М., гл. 2 в книге «Реология», под ред. Ф. Эйриха, Издательство, 1963.
11. Sookne A. M., Harris M., Text. Res., 13, 3, 17 (1943); Ind. Eng. Chem., 37, 478 (1945).
12. Tung L. H., SPE Journal, 14, № 7, 25 (1958).
13. Wijga P. W. O., Paper Presented at Symposium of Soc. of Chem. Ind., London, April 15—17, 1958.

V

ГЛАВА

◆ ДИСПЕРСИИ ПОЛИМЕРОВ

Возьмите мензурку с ацетоном, охлажденную сухим льдом, и бросьте в нее немного поливинилхлоридного порошка, состоящего из частиц коллоидных размеров, т. е. диаметром меньше 1 мк. Порошок легко перемещается в ацетоне и образует коллоидную дисперсию. При этом заметного увеличения вязкости ацетона не произойдет. Теперь начнем нагревать полученную дисперсию. Задолго до достижения комнатной температуры будет наблюдаться резкое повышение вязкости. Возникает естественный вопрос: почему?

Вязкость холодной дисперсии низка потому, что коллоидные частицы полимера просто образуют взвесь в ацетоне. При нагревании дисперсии происходит сольватация частиц полимера ацетоном, чему способствует увеличивающееся тепловое движение полимерных цепей и распад частиц на отдельные полимерные молекулы. Это приводит к огромному повышению эффективной поверхности макромолекул. Поэтому они становятся способными связывать большие количества ацетона, и все меньшая часть ацетона продолжает играть роль дисперсионной среды. Другими словами, меньшая часть ацетона сохраняет способность течь, поэтому вязкость повышается. Ниже указаны три главных различия между истинными растворами и коллоидными дисперсиями:

| | Раствор | Коллоидная дисперсия |
|---------------|--|---|
| Размер частиц | Величина частиц растворенного вещества примерно такая же, как и растворителя | Частицы дисперсионной фазы намного крупнее, чем молекулы растворителя |

| | Раствор | Коллоидная дисперсия |
|----------|--|---|
| Сродство | Существует заметное химическое сродство между молекулами растворителя и растворенного вещества | Сродство преобладает на поверхности диспергированной фазы |
| Фазы | Система однофазна и вполне гомогенна | Система двухфазна, и компоненты сохраняют свою индивидуальность |

Вопрос о том, являются ли растворы полимеров истинными растворами или коллоидными дисперсиями, неоднократно обсуждался в литературе, причем приводились доводы как в защиту одной точки зрения, так и другой. Все приводившиеся аргументы вполне правильны. Поперечные размеры макромолекул того же порядка, что и размеры молекул растворителя, но длина вытянутой полимерной молекулы может приближаться к размерам коллоидных частиц. В «хорошем» растворителе полимерные молекулы разворачиваются, а в «плохом» — располагаются более компактно, стремясь свернуться в «клубок». Хотя растворы полимеров можно назвать коллоидными дисперсиями, тем не менее эти системы достаточно важны и заслуживают специального рассмотрения.

Выше мы качественно оценили нижний предел размеров коллоидных частиц, но ничего не сказали о верхнем пределе. Обычно под коллоидными частицами условно понимают частицы размером от 0,001 до 1 *мк*. Для более крупных частиц становится несущественным броуновское движение и уменьшается роль поверхности. Верхний предел частиц, классифицируемых как «грубые дисперсии», неограничен: в этот разряд попадают и частицы размером от 50 до 300 *мк*, применяемые при образовании покрытий напылением, и сантиметровые камешки, используемые при приготовлении бетонов. Единственное ограничение, налагаемое на размеры частиц, заключается в том, что они должны быть меньше, нежели характерные размеры измерительного инструмента. Например, при транспортировке камешков размером в 1 *см* по трубе диаметром 2 *см* будут наблюдаться заметные пристенные эффекты, если же взять трубу диаметром 25 *см*, то эти эффекты окажутся несущественными.

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ

Как уже отмечалось выше, дисперсии делятся на растворы, коллоидные системы и грубые дисперсии. По другому методу классификации различаются состояния веществ, образующих дисперсию, т. е. находятся ли эти вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии. Полимеры могут участвовать в самых различных комбинациях, как это показано ниже:

| № пп. | Виды дисперсий | | Пример |
|-------|-----------------|---------------------|---------------------------|
| | дисперсная фаза | дисперсионная среда | |
| 1 | Твердая | Твердая | Пигментированный полимер |
| 2 | То же | Жидкая | Органозоли |
| 3 | » | Газообразная | Псевдооживленные полимеры |
| 4 | Жидкая | Твердая | Гели |
| 5 | То же | Жидкая | Эмульсии |
| 6 | » | Газообразная | Струя краски |
| 7 | Газообразная | Твердая | Губки |
| 8 | То же | Жидкая | Пены |
| 9 | » | Газообразная | — |

Первая группа дисперсий—это различные твердые тела, которые могут существовать в виде дисперсий в других средах. Для технологии полимеров особый интерес представляют дисперсии в полимере пигментов, наполнителей и др. Эти дисперсии обычно приготавливаются, когда полимер находится в жидком состоянии или в виде раствора.

Ко второй группе дисперсий (твердые частицы в жидкой среде) относятся латексы, т. е. полимеры в воде; органозоли, т. е. дисперсии полимеров в органических жидкостях.

Третью группу (твердые частицы в газообразной фазе) составляют порошкообразные полимеры, взвешенные или псевдооживленные в воздухе или инертном газе. Приготовленные таким образом дисперсии находят себе все более широкое применение при изготовлении покрытий.

Представителями четвертой группы дисперсий (жидкости в твердой фазе) являются набухшие гели. При высоких содержаниях твердой фазы в жидкости в таких системах также

происходит резкое повышение вязкости, связанное с тем, что твердая фаза перестает быть дисперсной (дискретной) и образует непрерывную структуру.

С дисперсиями, относящимися к пятой группе (жидкости в жидкой фазе) приходится сталкиваться в процессе эмульсионной полимеризации, когда жидкий мономер (например, стирол или винилхлорид) диспергируются в воде. Эти мономеры полимеризуются, образуя дисперсию твердых частиц в воде или латекс.

Дисперсии, относящиеся к шестой группе (жидкая фаза в газообразной), образуются при распылении краски в воздушной струе. Краска может представлять собой раствор полимера, причем в этом же растворителе диспергируется пигмент. Таким образом получается сложная система, в которой участвуют вещества, находящиеся во всех трех состояниях: твердом, жидком и газообразном. Краска также может представлять собой твердую фазу, диспергированную в воде, или эмульсию (жидкость в жидкости); в последнем случае образуется сложная многокомпонентная дисперсия жидкостей в газе.

Седьмая группа дисперсий (газообразная фаза в твердой), к сожалению, слишком часто встречается на практике, так как изделия из полимеров нередко получают с нежелательными воздушными включениями. С другой стороны, большие объемы газа сознательно вводят в полимеры при получении пенопластов.

Дисперсии, относящиеся к восьмой группе (газообразная фаза в жидкости), представляют собой промежуточный случай, так как они получаются в процессе формования дисперсий типа «газообразная фаза в твердой». В жидкие, т. е. находящиеся в процессе переработки, полимеры газ может вводиться или под высоким давлением или при разложении определенных веществ, предварительно смешанных с полимером. Пенопласты могут также образовывать латексы, так что и газ, и твердая фаза будут находиться в жидкости. При удалении жидкости из такой системы получается дисперсия типа «газ в жидкости».

Дисперсий, которые можно было бы отнести к девятой группе, в природе не существует, так как все газы легко перемешиваются между собой.

Самые разнообразные дисперсии, представляющие первые восемь описанных выше групп, каждодневно встречаются в промышленной практике. Некоторые из этих дисперсий довольно хорошо изучены, другие—нет. Одна из наиболее хорошо изученных групп дисперсий—это дисперсия твердых частиц в жидкой фазе. Рассмотрим основные особенности этих систем.

ТВЕРДЫЕ ЧАСТИЦЫ В ЖИДКОСТИ

Влияние концентрации на вязкость

Опыт показывает, что, вообще говоря, вязкость суспензий повышается с увеличением концентрации. Так, желая «разжижить» краску, т. е. снизить ее вязкость, добавляют низкомолекулярный разбавитель и тем самым снижают содержание полимера в системе. Частицы пигмента и растворителя задевают друг друга, что эквивалентно повышению потерь на трение, а это в конце концов выражается в увеличении вязкости.

Однако и в разбавленных суспензиях, в которых практически не происходит столкновения частиц растворителя и растворенного вещества, все же добавление твердых частиц приводит к увеличению вязкости. Это обусловлено тем, что плавное течение жидкости нарушается при обтекании посторонних частиц, что в свою очередь также обуславливает повышение вязкости. Эйнштейн, анализируя эту проблему⁸, принимал, что суспендированные частицы представляют собой твердые сферы, а их размер велик по сравнению с размером молекул растворителя, но мал по сравнению с размером сосуда. Кроме того, принимались следующие допущения: инерционные эффекты полагались пренебрежимо малыми и считалось, что по поверхности частиц не происходит проскальзывания жидкости; принималось, что концентрация твердых частиц столь мала, что характер течения жидкости около одной частицы не влияет на поток вблизи других частиц. В результате анализа Эйнштейн получил хорошо известную формулу:

$$\eta_r = 1 + 2,5V \text{ или } \eta_{sp} = 2,5V$$

где V —объемная концентрация суспендированных твердых частиц;

η_r —относительная вязкость;

η_{sp} —удельная вязкость.

Как видно из полученных формул, влияние твердых частиц на вязкость дисперсии не зависит от их размера, пока они много меньше прибора и много больше молекул растворителя. Впоследствии, аналогично тому, как это было сделано Эйнштейном в отношении дисперсии сферических частиц, были изучены дисперсии в жидкости частиц, имеющих форму эллипсоида, стержня, диска, гантели, а также нежесткой сферы^{1, 10}. Формула Эйнштейна часто используется как основа для построения различных соотношений, применяемых для прикладных расчетов.

Неоднократно предпринимались попытки распространения теории Эйнштейна на случай взаимодействующих частиц, т. е. для случая концентрированных суспензий. Одна из наиболее интересных попыток была сделана Вандом³³, который учитывал столкновения частиц. Ванд считал, что две сферические частицы могут столкнуться, совершить взаимный поворот и затем разделиться вследствие сдвигающего действия растворителя. Формула, полученная Вандом, может быть записана в следующем виде:

$$\eta_r = 1 + 2,5V + 7,35V^2 + \dots$$

Эта формула близка закону Эйнштейна, за исключением членов высшего порядка, добавленных в правую часть формулы для учета эффекта столкновения частиц. Ванд экспериментально проверил свою формулу на примере суспензии стеклянных шариков в среде с плотностью, близкой к плотности стекла, и получил хорошее соответствие эксперимента расчету. В других работах³² также предпринимались попытки проверить теоретическую формулу, используя суспензии стеклянных шариков. Было найдено, что вплоть до 30% (по объему) содержания твердых шариков формула правильно описывает наблюдаемые экспериментально результаты.

Однако существуют и другие методы рассмотрения вязкости концентрированных суспензий. Муни¹⁸ установил, что происходит при добавлении сферической частицы к уже существующей дисперсии таких же частиц. Добавление новой частицы приводит к повышению вязкости, так как при этом у других частиц отнимается некоторое количество жидкости и, вообще, уменьшается количество свободной, несвязанной жидкости. Используя уравнение, ранее полученное Робинсоном²⁶ на основании представлений о свободном объеме, Муни получил следующую формулу:

$$\eta_r = \exp \frac{2,5V}{1 - kV}$$

где k —некоторый коэффициент, учитывающий эффекты взаимного перекрытия и гидродинамического взаимодействия частиц;

V —объемная концентрация сферических частиц в суспензии.

Если $V \rightarrow 0$, то формула Муни переходит в закон Эйнштейна. Муни предсказал, что наиболее вероятное значение k должно равняться 1,35, что соответствует плотной упаковке сферических частиц (при объемном содержании 74,1%). При менее плот-

ной упаковке сферических частиц (объемное содержание 52,4%) $k=1,91$. Значение $k=1$ соответствовало бы 100%-ному содержанию твердых сферических частиц, что неосуществимо, если только не предполагать, что частицы могут быть любого размера—скажем, от размеров баскетбольного мяча до размеров мелких песчинок и даже еще мельче.

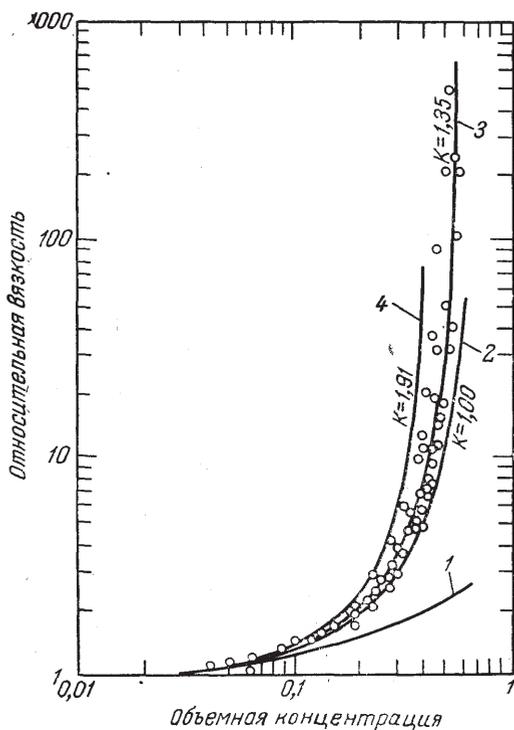


Рис. 16. Зависимость относительной вязкости от объемного содержания твердых частиц:

1—закон Эйнштейна; 2—100%-ное содержание сферических частиц; 3—плотная упаковка сферических частиц; 4—свободная упаковка сферических частиц.

Бродня⁴ попытался сопоставить уравнение Муни с экспериментальными данными, полученными в пяти различных сериях измерений. Он нашел, что в среднем $k=1,35$, хотя в различных опытах величина k изменялась от 1,91 до 1,00. Характер зависимости η_r от объемного содержания твердых частиц в системе показан на рис. 16. Очевидно, что уравнение

Эйнштейна применимо только в области очень низких концентраций, во всяком случае не выше 6%. При более высоком содержании твердых частиц экспериментально определенные значения η_r лежат значительно выше вычисленных по уравнению Эйнштейна; при высоких концентрациях экспериментальные данные лучше описываются уравнением Муни. Основной рост η_r наблюдается при концентрациях 10—20%, а при 60%-ном содержании твердых частиц относительная вязкость увеличивается в 1000 раз по сравнению с исходным значением.

До сих пор мы считали, что твердые частицы представляют собой сферы одинакового размера. На самом деле это предположение практически никогда не реализуется. Муни¹⁸ обобщил свое уравнение и на тот случай, когда размеры частиц не одинаковы, а имеется некоторое распределение по размерам. Это уточнение было несущественно, пока речь шла о разбавленных растворах, т. е. для случая, когда оказывается применимым закон Эйнштейна. Однако влияние различий в размерах частиц становится существенным, когда приходится учитывать столкновения частиц. Более того, во многих практически важных случаях возникают дополнительные трудности, связанные с несферичностью твердых частиц, содержащихся в системе.

Отдельные попытки распространения результатов, полученных для сферических частиц, на частицы, имеющие форму эллипсоидов, не привели к существенным результатам. Разные дисперсии, применяемые на практике,—еще более сложны; при их образовании различную роль могут играть такие факторы, как присутствие поверхностно-активных добавок, эффект сольватации, агломерация частиц, а также присутствие электрических зарядов. Адсорбционные слои увеличивают «эффективный» объем частиц¹³, а это, равно как и набухание, может резко повысить вязкость дисперсии³⁰.

Исследователи проделали долгий и трудный путь, прежде чем как следует разобрались в поведении дисперсий и научились описывать их свойства. И наиболее разумным сейчас представляется экспериментально находить те кривые, которые определяют свойства дисперсий, а параметры, какие при этом следует выбирать, подсказывает нам теория. Теоретические формулы с эмпирически найденными коэффициентами могут использоваться для обработки экспериментальных данных, поскольку, во-первых, сами эти уравнения были предложены для описания экспериментальных результатов, а, во-вторых потому, что, сравнивая эмпирические коэффициенты с теоретическими, можно судить о степени отклонения данной системы от «идеальной».

Температурная зависимость вязкости

Температурная зависимость вязкости дисперсий твердых частиц определяется главным образом изменениями вязкости дисперсионной среды. Для описания этой зависимости еще в 1913 г. Андраде и де Гусман предложили^{2,6} уравнение, которое и до сих пор остается одним из наиболее удачных:

$$\ln \eta = \frac{E}{RT} + \ln A$$

где E —энергия активации вязкого течения, физический смысл которой рассмотрен в теории Эйринга⁹.

Это уравнение достаточно хорошо оправдывается в большом числе случаев, однако в литературе описан также ряд других более точных эмпирических формул⁷, выражающих зависимость вязкости от температуры.

Если считать, что вязкость дисперсий пропорциональна вязкости дисперсионной среды, то относительная вязкость не должна была бы изменяться с температурой. Однако если происходит сольватация частиц, то при повышении температуры степень сольватации повышается, что увеличивает вязкость. Этот случай более детально будет рассмотрен в разделе, посвященном пластизолям.

Влияние скорости сдвига

Вряд ли можно было ожидать, что вязкость дисперсии стеклянных шариков зависит от скорости сдвига. Однако Суини и Джеклер³² наблюдали эффект снижения вязкости такой дисперсии при повышении напряжений сдвига. Они также установили, что вязкость повышается с уменьшением размера стеклянных шариков, и высказали предположение, что этот эффект может быть обусловлен наличием адсорбционных слоев. Поскольку при одной и той же объемной концентрации поверхность мелких шариков выше, чем крупных, то предложенное объяснение кажется логичным. Не может ли происходить деформирование поверхностных слоев или даже их полное срывание при высоких скоростях сдвига и не может ли именно это явиться истинной причиной снижения вязкости при увеличении скорости сдвига?

Эффект снижения вязкости при повышении скорости сдвига, наблюдаемый на дисперсии стеклянных шариков, очень мал. Значительно резче описанный эффект проявляется при

деформировании дисперсий полимеров. Обычно для улучшения диспергирования полимеров в воде в систему добавляют поверхностно-активные вещества. Их действие заключается в усилении адсорбции полимера. При сдвиге происходит деформация или разрушение образующихся поверхностных слоев, что и приводит к снижению вязкости. Кригер и Даферти¹⁴ применили модифицированное уравнение Муни к бутадиен-стирольному и неопреновому латексам. При этом они вводили поправку на размер монослоя мыла, адсорбированного на частицах латекса.

Дисперсии в органических жидкостях еще более склонны проявлять эффект разжижения под действием сдвига, так как, кроме адсорбционных слоев, в этом случае образуется сольватная оболочка, которая также может деформироваться или срываться.

Все описанные выше эффекты наблюдаются в случае разбавленных растворов. При высоком содержании полимера в системе существенную роль начинает играть эффект упаковки твердых частиц, поскольку для свободного перемещения всех частиц жидкости не хватает. Это приводит к появлению дилатансии или «загущения» раствора под действием сдвига.

Уравнение Ри—Эйринга

Выше уравнение Эйринга было рассмотрено в связи с обсуждением активационного механизма течения полимеров. Это уравнение было модифицировано Ри и Эйрингом с целью учета существования распределения времен релаксации расплава полимера. В другой работе²⁵ Ри и Эйринг распространили свою теорию и на растворы полимеров. Для этого растворитель рассматривался как ньютоновская единица течения, а само уравнение было модифицировано с учетом наличия различных компонентов, обладающих разными вязкостью, временами релаксации и занимающих различный объем. При этом удается также учесть влияние на вязкость скорости сдвига.

Марон и Пирс¹⁷ применили уравнение Ри—Эйринга при рассмотрении свойств дисперсии синтетического каучука в воде. Их экспериментальные результаты удается совместить с уравнением Ри—Эйринга, но теоретически рассчитанные параметры плохо согласуются с экспериментальными данными. Если же идеи Ри—Эйринга рассматривать только как теоретическое обоснование некоторого полуэмпирического уравнения, то может быть предложено много других значительно более простых уравнений^{16, 18, 22}.

Гидрозоли

Наиболее известным представителем гидрозолей являются латексы. Гидрозоли—это дисперсии любых твердых веществ в воде, а слово «латекс» обычно употребляют только по отношению дисперсии полимера в воде. Латексы использовались еще в глубокой древности. В древнем Египте умели готовить дисперсии яичных белков, казеина и клея, а древние иудеи замешивали краски на свернувшемся молоке²⁰.

Латексные краски применялись довольно ограниченно вплоть до 1948 г., когда появились первые латексы на основе сополимера бутадиена и стирола. Латексы готовят эмульсионной полимеризацией мономера в воде. Получающийся при этом латекс представляет собой только один из многих ингредиентов сложной системы, в которую, кроме латекса, входят пигменты, защитные коллоиды, эмульгаторы, антипенообразователи, стабилизаторы и иногда пластификаторы.

С точки зрения реолога, одним из важнейших ингредиентов такой системы является защитный коллоид, в качестве которого используют крахмал или метилцеллюлозу. Эти вещества повышают вязкость дисперсионной среды (воды) и тем самым способствуют стабилизации диспергированных частиц. Защитные коллоиды также влияют на зависимость вязкости от скорости сдвига, что приводит к следующим результатам: 1) при низких скоростях сдвига латексная краска не стекает с кисти; 2) в процессе применения краски, когда действуют высокие скорости сдвига, латекс легко течет; 3) нанесенный на какую-либо поверхность, латекс не стекает с нее и не образует наплывов, так как при низких скоростях сдвига вязкость снова повышается.

Стабилизирующая система должна быть так подобрана, чтобы разрушение латекса произошло в нужный момент. В процессе применения латекса вода должна образовывать непрерывную фазу. Затем при испарении воды латекс «разрушается», т. е. вода становится дисперсной фазой, распределенной в непрерывной фазе полимера. Разрушение латекса должно произойти лишь после нанесения латекса на обрабатываемую поверхность при удалении влаги; только в этом случае получается качественная пленка.

Обычно латексные краски содержат от пяти до десяти, если не больше, различных ингредиентов. От технолога требуется, чтобы реологические свойства этих сложных систем отвечали требованиям, диктуемым спецификой процесса применения латексов. Именно это в сочетании с такими

немаловажными свойствами, как почти полное отсутствие запаха и негорючесть, определяют практическую ценность лакокрасочных смесей.

Органозоли

Если гидрозоль представляет собой дисперсии твердых частиц в воде, то под органозолями понимают дисперсии твердых частиц в органических жидкостях. Широко известен такой пример органозолей как дисперсии поливинилхлорида. Эти дисперсии образуются при эмульсионной полимеризации винилхлорида в водной среде, что

позволяет получать частицы строго сферической формы диаметром от 0,1 до 1 мк. Затем полимер смешивается в шаровой мельнице с подходящей органической дисперсионной средой, в результате чего получается органозоль²³. Если на разных стадиях процесса приготовления органозоля измерять вязкость, то можно наблюдать следующую картину. Вначале вязкость смеси оказывается очень высокой, затем по мере разрушения агломератов частиц наблюдается снижение вязкости до некоторого минимального значения; в конечной стадии процесса

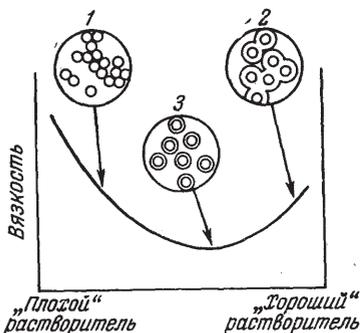


Рис. 17. Влияние концентрации растворителя на равновесие органозолей:

1—флоккуляция; 2—пересольватация;
3—равновесное состояние.

са вязкость может вновь несколько повыситься, возможно, вследствие чрезмерной сольватации частиц дисперсионной средой.

Дисперсионная среда в поливинилхлоридном органозоле состоит из «плохого» и «хорошего» растворителей. Присутствие избыточного количества «плохого» растворителя приводит к повышению вязкости из-за флоккуляции частиц. Внешне это выражается в том, что органозоль получается крупнозернистым. С другой стороны, и избыток «хорошего» растворителя вреден, так как вызывает пересольватацию частиц и в предельном случае может даже привести к желатинизации системы. В каждом конкретном случае существует некоторое оптимальное соотношение между содержанием различных растворителей в органозоле (рис. 17). Иногда желательно готовить органозоль с некоторым избытком «хорошего» растворителя. Та-

кая слегка пересольватированная дисперсия способна к некоторому разжижению под действием сдвига, а при выпаривании растворителя не возникает опасности флоккуляции частиц.

В настоящее время разработаны различные приемы нанесения органозолей на подложки с последующим быстрым нагреванием, что способствует ускорению процесса растворения до того, как будет полностью удалена дисперсионная среда. Однако чрезмерно быстрое нагревание также нежелательно, так как при резком нагреве возможно образование пузырей. Использование органозолей вместо обычных растворов для нанесения покрытий во многом предпочтительнее. Так, при одной и той же вязкости органозоли содержат значительно большее количество твердой фазы, нежели растворы. Применение органозолей позволяет использовать полимеры со значительно более высоким молекулярным весом, чем в случае растворов. Кроме того, растворители, применяемые для органозолей, более дешевы, чем используемые при приготовлении растворов, и удаляются при выпаривании много быстрее, так как обладают меньшим сродством к полимеру.

Пластизоли

Пластизоли представляют собой частный случай органозолей, в которых летучая дисперсионная среда заменяется на нелетучую или на пластификатор. Более того, оказывается возможным сочетать в одном и том же соединении свойства и «хорошего» и «плохого» растворителя, что достигается использованием таких соединений, как, например, длинноцепочечные сложные эфиры. Чем длиннее алкильная цепь, тем слабее сольватирующее действие молекулы²⁸, но, с другой стороны, эфирные связи в ароматических группах способствуют хорошей сольватации.

Технология приготовления пластизолей аналогична технологии, используемой для органозолей, за исключением того, что пластизоли могут образовываться при простом перемешивании без использования шаровых мельниц. Пластизоли получают при добавлении пластификатора к полимеру в таком количестве, чтобы получилась паста. Если пластификатора добавлено слишком много, то хорошая дисперсия не получится, потому что комки полимера будут плавать в маловязкой среде, не подвергаясь действию достаточно высоких сдвиговых напряжений. В начале процесса смешения пластизоля его вязкость оказывается очень высокой, затем после более или менее длительного смешения наблюдается резкое падение вязкости.

Это падение иногда объясняют замещением воздуха, адсорбированного на поверхности частиц полимера, пластификатором. После того как в результате смешения образовалась однородная паста, можно добавить к смеси еще некоторое количество пластификатора. С точки зрения реологии, пластизоли представляют собой очень интересные системы: на их примере можно наблюдать различные явления, происходящие при течении сложных в реологическом отношении жидкостей. При низких скоростях сдвига типичные пластизоли могут вести себя как обычные ньютоновские жидкости: при повышенных скоростях сдвига наблюдается эффект разжижения под действием сдвига, т. е. пластизоли ведут себя как псевдопластичные жидкости, а при еще более высоких скоростях может наблюдаться «загущение» системы, т. е. дилатансия. Другие пластизоли могут вести себя как вязкопластичные системы, т.е. обладают пределом текучести. Поведение пластизолов при низких скоростях сдвига оказывается чрезвычайно существенным, когда они применяются для образования покрытий на пористых подложках, например на ткани. Существование предела текучести препятствует проникновению пластизоля между волокнами. Наиболее желательно, чтобы пластизоли, используемые при высокоскоростных процессах наложения покрытий, были способны несколько уменьшать свою вязкость под действием повышенных скоростей сдвига. Если пластизоли оказываются чрезмерно дилатантными, то при высоких скоростях может происходить столь резкое повышение сопротивления сдвигу, что покрытие будет отдираться от подложки, а при наложении покрытий на роликовых машинах вследствие дилатансии может происходить такое «осушение» системы, что куски полимера будут выбрасываться с валков под действием центробежных сил. Одним из методов устранения дилатантных явлений может быть приготовление смеси из частиц различных размеров, что позволяет достичь более высоких концентраций твердых частиц в системе до наступления дилатансии.

Пластигели

Пластигели представляют собой пластизоли, в которые добавлен желатинизирующий агент для получения системы с высоким пределом текучести^{24, 29}. Пластигели по внешнему виду напоминают скорее формовочную массу или замазку, а не пасту. Для желатинизации пластизолов используют аминированные бентониты или различные металлические мыла. Эффективным оказалось также применение силикагеля. Эти желати-

низирующие агенты образуют в пластизоле структуру, тем самым приводя к появлению предела текучести. При приложении нагрузки эта структура способна разрушаться и материал может легко формоваться вручную или различными промышленными методами (экструзией, каландрованием или литьем в формы). Структура, образующаяся в пластигеле, особенно

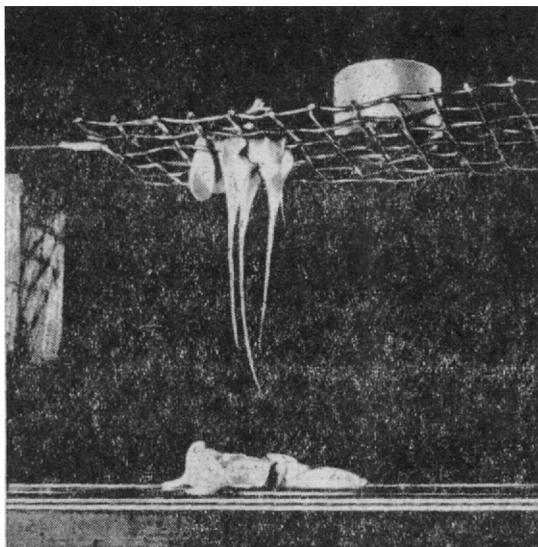


Рис. 18. Поведение пластизолей и пластигелей при нагревании

при использовании аминированных бентонитов, способна сохраняться даже при нагревании и последующем расплавлении (рис. 18). Так, можно отформовать музыкальную пластинку из пластизоля, затем поместить пластинку в нагревательную камеру, размягчить, вновь охладить и, поставив пластинку на проигрыватель, услышать некоторое подобие первоначально записанной музыки. Это доказывает, что в описанном опыте при расплавлении пластигеля течения материала почти не происходит. Иногда к пластизолям добавляют небольшие количества желатинизирующих веществ с целью предотвращения стекания материала или образования наплывов в тех случаях, когда желательно получить пластизооль с особыми вязкостными свойствами.

ТВЕРДЫЕ ЧАСТИЦЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В тех случаях, когда коллоидные дисперсии твердых частиц в газовой фазе образованы очень мелкими частицами, такие дисперсии называют дымами. Большинство дисперсий твердых частиц в газовой фазе, используемых в технологии полимеров, образованы довольно крупными частицами, которые могут поддерживаться во взвешенном состоянии только благодаря высокой скорости движения газа. Полимерные порошки распыляются воздухом и оплавляются пламенем на поверхности изделия, образуя защитные покрытия. Другой пример полимерных дисперсий в газе—пневмотранспорт полимеров по трубопроводам на заводах.

Недавно был разработан новый технологический метод нанесения покрытий на поверхности изделий, заключающийся в том, что изделия погружают в ванну, в которой полимерный порошок находится в псевдооживленном состоянии. Ранее аналогичная техника широко применялась в нефтеперерабатывающей промышленности при каталитическом крекинге углеводородов; катализатор находился в оживленном состоянии, что улучшало его контакт с углеводородами. Этот технологический прием был перенесен и на полимеры.

Порошок полимера засыпается в контейнер, и снизу под давлением подается воздух. Постепенно скорость подачи воздуха повышается, при этом наблюдается увеличение объема, занимаемого порошком, пока при определенной скорости не установится некоторое равновесное состояние. Естественно, что в этом процессе важную роль играет распределение частиц по размерам. Так, слишком большие частицы не могут подниматься воздухом, а слишком мелкие будут уноситься. После того как порошок приведен в псевдооживленное состояние, деталь, на которую требуется нанести покрытие, погружается в полимер. Для того чтобы удержать покрытие на изделии, могут использоваться следующие три способа^{11, 12}: 1) предварительный подогрев детали, чтобы на ее поверхности полимер смог расплавиться и прилипнуть; 2) подача на обрабатываемое изделие электрического заряда, который притянет частицы полимера, поскольку на них всегда образуются довольно значительные электрические заряды; 3) нанесение на поверхность изделия липкой грунтовки.

Способность полимера образовывать при расплавлении качественные покрытия можно оценить, наблюдая течение полимера на нагреваемой наклонной плоскости. Практически наибольшие трудности в описанном технологическом методе

связаны с покрытием острых углов изделий¹⁹. Более просто это осуществляется при нанесении покрытий из термопластичных полимеров, обладающих высокой вязкостью; если же используются термореактивные смолы, то проведение этого процесса затруднено. Перед структурированием вязкость этих смол довольно низка, поэтому при нанесении покрытий образуются наплывы. Иногда для устранения этого явления используются термореактивные полимеры с наполнителями.

Если обрабатываемая деталь не была предварительно нагрета, то ее следует нагреть после нанесения полимерного порошка, чтобы полимер смог расплавиться и образовать однородное покрытие. Дисперсия прекращает свое существование, как только завершается отложение полимера на поверхности обрабатываемого изделия, однако этот относительно новый технологический процесс заслуживает обсуждения с различных точек зрения.

ЖИДКОСТИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Одной из еще не рассмотренных возможных комбинаций различных физических состояний вещества являются дисперсии жидкости в газе. Обычно коллоидная дисперсия жидкости в газовой фазе называется туманом. Применительно к полимерам, туманы образуются жидкими частицами весьма больших размеров, которые могут поддерживаться во взвешенном состоянии только за счет большой скорости газа. Одним из наиболее важных примеров использования в технологии полимеров системы «жидкость в газе» является распыление краски безразлично каким методом—под давлением воздуха из специального устройства или путем создания аэрозоля. Процесс распыления краски и в настоящее время в большей степени определяется искусством оператора, нежели какими-либо научными соображениями. На практике процесс напыления состоит в том, что жидкость (это может быть дисперсия полимера в жидкости или раствор полимера) вместе с многочисленными добавками—пигментами, наполнителями и другими ингредиентами—заправляется в контейнер распыливающего устройства, откуда под действием избыточного давления или разрежения подается в форсунку, где смешивается с поступающей с высокой скоростью воздушной струей. При этом жидкость разбивается на отдельные капельки, т. е. распыляется, и выбрасывается через форсунку на обрабатываемую поверхность.

Вопросом искусства остается и выбор оптимальных реологических свойств дисперсий. Вязкость жидкости не должна

быть высокой, чтобы при течении по каналам распылителя не возникало слишком большого сопротивления. Кроме того, жидкость должна обладать способностью разбиваться на капельки, не образуя при этом длинных нитей (типа паутины). После нанесения на обрабатываемую поверхность жидкость должна растечься, чтобы образовать непрерывную пленку, но она не должна течь слишком легко, чтобы не образовывались наплывы. Материал должен обладать низкой вязкостью в распылителе и более высокой вязкостью при нанесении на подложку. Выполнение этих требований облегчается тем, что при распылении дисперсии на воздухе происходит частичное испарение растворителя. Поэтому правильный выбор расстояния от разбрызгивающего устройства до обрабатываемой поверхности существенно влияет на качество покрытия. Обычно при напылении красок образование полимерных нитей нежелательно. Однако в одном случае стремятся к тому, чтобы при распылении полимерной дисперсии образовывались такие нити. При определенном выборе полимерного раствора, распыляемого вместе с сараном, на поверхности обрабатываемой детали образуется именно такой волокнистый слой. Этот метод нанесения защитного поливинилхлоридного слоя на поверхность машин и орудий широко применялся на флоте для консервирования боевой техники. Распыляемая струя выбрасывается из пистолета в виде волокнистой массы, которая образует на поверхности обрабатываемой детали сплошную густую паутину, и отверстия между волокнами заполняются полимером.

ГАЗЫ В ЖИДКОСТИ

Если пропускать газ через обычную жидкость, то в ней образуются пузыри, которые стремятся выйти из жидкости. Чем выше вязкость жидкости, тем длительнее происходит процесс удаления газовых пузырей. Если же добавить к жидкости поверхностно-активные вещества, то газовые пузыри становятся устойчивыми и образуют на поверхности жидкости пену. Поверхностно-активные добавки способствуют образованию пены, так как они: 1) снижают поверхностное натяжение, что облегчает образование газовых пузырей, и 2) вызывают повышение поверхностной вязкости.

Бингам, а также Вильсон и Стаблс^{3, 31} еще в 1883 г. обнаружили, что вязкость поверхностных слоев раствора сапонины в воде составляет примерно 5000 *сгз*, что в несколько тысяч раз превышает вязкость поверхностных слоев чистой воды. В действительности, они наблюдали образование гелеобраз-

ной структуры на поверхности при очень низких скоростях сдвига. Снижение поверхностного натяжения способствует образованию пузырьков, но если не действуют никакие другие факторы, то пузыри будут раздуваться, их стенки утоньшатся и они лопнут. Именно повышенная поверхностная вязкость стенок позволяет получить стабильную пену. Действительно, устойчивые пены могут образоваться в органических жидкостях, таких как пластизоли, в которых при добавлении поверхностно-активных веществ происходят лишь очень незначительные изменения поверхностного натяжения.

Принципиальные эксперименты по измерению поверхностной вязкости были недавно выполнены Гридлом и Медером⁵, которые использовали метод вращающегося маятника. Другой простой метод был предложен автором. В этом методе использовался модифицированный вискозиметр Брукфелда. С помощью реечного механизма такого типа, какие обычно употребляются в катетометрах, ротор вискозиметра приближался к поверхности жидкости, а чашка вращалась. Вязкость жидкости фиксировалась при помощи пружинного силоизмерителя, а отсчеты делались при различной глубине погружения рабочих органов прибора в жидкость. Если вязкость поверхностных слоев не отличается от вязкости остальной жидкости, то в этом случае вязкое сопротивление вращению рабочего органа прибора должно быть пропорционально глубине погружения. Если же эффект поверхностной вязкости действительно существует, то график зависимости силы вязкого сопротивления от глубины погружения должен искривляться по мере приближения к нулевой глубине погружения, что позволило бы непосредственно определить поверхностную вязкость.

Различные методы приготовления вспененных полимеров, применяемые в промышленности, описаны в «Справочнике инженера пластмассовой промышленности»²¹. Все эти методы требуют, чтобы газ образовывался внутри полимера, за исключением одного случая, когда очень маленькие пустотелые гранулы просто перемешиваются с перерабатываемым полимером.

По своему строению пенопласты можно разделить на две большие группы: с открытыми и с замкнутыми ячейками. В пенопластах с замкнутыми ячейками отдельные поры разобщены между собой, в то время как в пенопластах с открытыми ячейками все они сообщаются между собой. Технология получения пенопластов стоит на грани искусства, так как очень трудно количественно оценить влияние на производственный процесс таких факторов, как поверхностная вязкость и

поверхностное натяжение. Эти факторы очень важны, поскольку даже если поверхностные слои обладают пределом текучести, все же действующие напряжения сдвига всегда превышают предел текучести. Тем не менее, понимание принципиальных особенностей технологического процесса во многих случаях оказывается чрезвычайно полезным.

В настоящей главе были рассмотрены многие типы дисперсий полимеров и особенности их применения. Был обойден молчанием только один тип дисперсий, а именно: дисперсии полимера в растворителе, т. е. истинные растворы, для понимания поведения которых важно, рассматривается ли полимерная молекула «в длину» или «в ширину». Растворы полимеров и их реологические характеристики будут обсуждаться более полно в следующей главе.

Литература

1. Алфрей Т., Механические свойства высокополимеров, Издательство, 1952.
2. Andrade E. N. da C., Nature, **125**, 309 (1930).
3. Bingham E. C., Fluidity and Plasticity, McGraw-Hill, New York, 1922.
4. Brodnyan J. G., Trans. Soc. Rheology, **3**, 61 (1959).
5. Griddle P. W., Meader A. L., J. Appl. Phys., **26**, 838 (1955).
6. de Guzman J., Anal. soc. espan. fis. y quim., **11**, 353 (1913).
7. Doolittle A. K., The Technology of Solvents and Plasticizers, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1954.
8. Einstein A., Ann. d. Phys., **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
9. Eyring H., J. Chem. Phys., **4**, 283 (1936).
10. Фриш Г. Л., Симха Р., гл. 14 в книге «Реология», под ред. Ф. Эйриха, Издательство, 1962.
11. Gaunor J., SPE Journal, **15**, 1059 (1959).
12. Gaunor J., Robinson A. H., Allen M., Stone E. E., Paper presented at American Chemical Society Meeting, September 1960.
13. Hatschek E., Koll. Z., **9**, 280 (1912).
14. Krieger I. M., Dougherty T. J., Trans. Soc. Rheology, **3**, 137 (1959).
15. Krieger I. M., Maron S. H., J. Coll. Sci., **6**, 528 (1951).
16. Maron S. H., Madon B. P., Krieger I. M., *ibid.*, **6**, 584 (1951).
17. Maron S. H., Pierce P. E., J. Coll. Sci., **11**, 80 (1956).
18. Mooney M., J. Coll. Sci., **6**, 162 (1951).
19. Nagel F. J., Richart D. S., Paper presented at American Chemical Society Meeting, September 1960.
20. Paint, Oil a. Chem. Rew., p. 22 (Sept. 24, 1953).

21. Plastic Engineering Handbook, 3 ed., New York, Reinhold Publishing Corp., 1960.
 22. Philippoff W., Viskositat der Kolloide, Steinkopff, Leipzig, 1942.
 23. Powell G. M., Quarles R. W., Spessard C. I., Mc Knight W. H., Mullen T. E., Mod. Plast., 28, № 10, 129 (1951).
 24. Quarles R. W., Severs E. T., Frechtling A. C., Carpenter H. S., Mod. Plast., 29, № 5, 99 (Jan. 1952).
 25. Ree T., Eyring H., J. Appl. Phys., 26, 800 (1955).
 26. Robinson J. V., J. Phys. Coll. Chem., 53, 1042 (1949).
 27. Severs E. T., SPE Journal, 9, № 6, 13 (1953).
 28. Severs E. T., Austin J. M., Ind. Eng. Chem., 46, 2369 (1954).
 29. Severs E. T., Frechtling A. C., пат. США 2753314, 3/VII 1956.
 30. Severs E. T., Smitmans G., Paint and Varnish Prod., 47, № 12, 54 (Nov. 1957).
 31. Stables W., Wilson A., Phil. Mag., 15, 406 (1883).
 32. Sweeny K. H., Geckler R. D., J. Appl. Phys., 25, 1135 (1954).
 33. Vand V., J. Phys. Coll. Chem., 52, 277, 300, 314 (1948).
- ◆

VI

ГЛАВА

◆ РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ

Растворять полимеры в органических растворителях можно различными способами. Если вы располагаете временем, то можно просто добавить крупинки полимера к растворителю и оставить смесь стоять. Полимер впитает в себя немного жидкости и делается липким. Липкие хлопья соединятся в комок, и вся эта масса будет плавать или опустится на дно сосуда в зависимости от соотношения плотностей полимера и растворителя. Если не трогать сосуд, то пройдут часы, дни, даже недели, прежде чем образуется раствор. Однако если периодически взбалтывать приготовленную смесь, скажем, с частотой 1 гц, то раствор образуется в течение нескольких часов или уже во всяком случае за ночь.

Раствор полимера можно получить и гораздо быстрее. Для этого надо понемногу добавлять полимер в жидкость и непрерывно взбалтывать смесь высокоскоростной мешалкой. Быстрее всех до цели доберется самый терпеливый. Если сразу весь растворяемый полимер бросить в жидкость, то не успеет пройти еще полное диспергирование, как начнут образовываться хлопья. Если же добавлять порошок очень медленно, каждый раз дожидаясь пока полностью растворится предыдущая доза, то раствор можно приготовить быстрее. Наилучшие результаты достигаются, если использовать высокоскоростные мешалки с правильно подобранными рабочими органами. При этом хороший раствор может быть получен в течение нескольких минут.

Для приготовления растворов мелкодисперсного полимера в хорошем растворителе химики используют следующую искусственный прием. Охлаждают растворитель до температуры, при которой он становится неактивным, и непрерывно перемешивая его с полимером, нагревают. Когда смесь нагреется до температуры, при которой растворитель вновь становится

активным, растворение полимера происходит обычно очень быстро.

Основные закономерности процесса растворения полимера можно наблюдать на следующем типичном примере. Возьмем лист полиметилметакрилата и погрузим его в хороший растворитель, такой, например, как ацетон или дихлорэтилен. Происходящие при этом явления хорошо видны, если проводить растворение в стеклянном стакане. Жидкость медленно проникает в полимер, который при этом набухает, становится каучукоподобным и затем желатинообразным. Наконец маленькие кусочки геля начинают отделяться и постепенно переходить в раствор. Этот процесс продолжается до тех пор, пока весь образец не растворится. Если на ранних стадиях растворения набухший образец вынуть из растворителя, сложить его вместе с другим чистым листом полимера и выждать, пока испарится растворитель, то между двумя листами образуется очень прочная связь. Это свидетельствует о том, что полимерные цепи одного образца, приобретшие подвижность в растворителе, проникли в другой образец.

Несколько иную форму растворов представляют собой пластифицированные полимеры. Низкомолекулярные соединения могут пластифицировать полимеры, но это не представляет никакой ценности, так как такие растворители быстро испаряются. Однако, если в качестве растворителя взять относительно высокомолекулярное соединение с довольно высокой температурой кипения и низкой упругостью пара, то образующийся при этом раствор остается устойчивым очень долго, так как такие растворители не выпотевают даже в течение нескольких лет. Примером такого раствора может служить поливинилхлорид, пластифицированный диоктилфталатом. В этом случае пластификация превращает весьма жесткий полимер в каучукоподобный.

Почему одни растворители могут растворять определенные полимеры, а другие—нет? Вообще говоря, существует старое эмпирическое правило: «подобное растворяется в подобном». Так, хлорированные растворители хорошо растворяют не только поливинилхлорид, но и кетоны тоже. Сложные эфиры используются как растворители полимеров, содержащих эфирные группы, например полиметилметакрилат, но этот полимер еще лучше растворяется в хлорированных растворителях. Правильнее всего сопоставлять различные растворители по некоторому параметру, характерному для процесса растворения вообще, т. е. основываясь на величине энергии связи макромокул. С точки зрения теории растворение полимера будет

происходить тогда, когда значения этого параметра одинаковы для растворителя и для полимера, и не будет происходить, если значения указанного параметра для обоих компонентов существенно различны. Баррел, сопоставив различные известные пары полимер—растворитель, обнаружил, что такая корреляция действительно существует⁶.

На растворимость полимеров влияют также образующиеся водородные связи и кристалличность полимера. Хотя известны отдельные исключения из предложенной теории, все же правильность ее основных представлений и тот факт, что в большинстве случаев она оказывается применимой, говорят, что предпочтительнее пользоваться теорией, а не старым заслуженным правилом «подобное в подобном». Северс и Смитманс¹³ применили метод расчета параметров растворимости к системе «поливинилхлорид—пластификатор». Они нашли, что действительно существует тесная связь между значениями параметров растворимости различных соединений и их пластифицирующим действием. Одним из наиболее убедительных доказательств справедливости теории, основанной на расчете параметров растворимости, является подбор такой пары плохих растворителей, чтобы после их смешения параметр растворимости смеси оказался бы близким к параметру растворимости самого полимера⁶. И действительно, смесь таких плохих растворителей хорошо растворила полимер.

Эпоксидная смола нерастворима ни в ксилоле, ни в метил-изобутилкарбиноле. Однако Баррел показал, что эпоксидная смола легко растворялась в смеси названных растворителей. Применение метода расчета параметров растворимости смесей гораздо целесообразнее, чем подбор растворителей для отдельных полимеров путем эмпирической проверки всевозможных пар.

Ценность полимерных растворов, возможно, не очевидна для инженера, занимающегося такими методами переработки, как литье под давлением или экструзия, но вполне понятна человеку, имевшему дело с красками. Однако все полимеры так или иначе встречаются в виде растворов. Некоторые полимеры, например линейный полиэтилен и изотактический полипропилен синтезируют в растворах. Другие полимеры, синтезируемые в блоке или в эмульсии, на промежуточных стадиях процесса полимеризации растворены в собственных мономерях. Наконец, очистка некоторых полимеров осуществляется путем последовательного растворения и осаждения из раствора.

В технологии переработки полимеров растворы полимеров наиболее часто применяют при производстве покрытий. В этом

процессе раствор наносится на обрабатываемую поверхность, или подложку, а растворитель удаляется испарением. В некоторых случаях полимеры употребляются только в виде растворов.

Это относится, например, к полимерам, содержащим высококипящие растворители, пластификаторы, а также к растворам полимеров в некоторых смазочных маслах и гидравлических жидкостях, в которые полимерные добавки вводят с целью модификации свойств, например с целью снижения влияния температуры на вязкость.

Весьма существенно также влияние растворителей на работоспособность изделий, изготовленных из пластмасс. Часто из полимеров изготовляют различные детали, предназначенные для работы в разных средах. Одним из важнейших растворителей является вода; физические свойства даже тех полимеров, которые не чувствительны к воде, резко меняются при абсорбции небольших количеств влаги, которая оказывает пластифицирующее действие. Именно поэтому среди условий определения различных физических показателей полимеров, установленных американским обществом испытания материалов (ASTM), как правило, указывается стандартная влажность воздуха. Конечно, некоторые полимеры, например поливиниловый спирт или карбоксиметилцеллюлоза предназначены для использования именно в водных растворах.

КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ

Многие исследования выполнялись на растворах полимеров, поскольку при работе с растворами не нужно таких высоких температур и давлений, которые необходимы, когда эксперименты проводятся с расплавами полимеров. Кроме того, расплавы полимеров склонны к термической деструкции и к изменениям под действием сдвиговых напряжений, а поведение дисперсий зависит от геометрической формы частиц.

Во многих случаях теоретическое рассмотрение полимерных растворов начиналось с того, что молекулы или частицы представлялись в виде знакомых механических моделей.

Если Вы хотите познакомиться с чужим городом, то сыграйте в такую игру. Выйдите из дома, где Вы остановились, и идите по улице, пока не дойдете до первого светофора. Здесь подбросьте монету: если выпадет «орел», идите направо, если «решка» — налево. Прodelайте то же самое на следующем углу и т. д. Автор неоднократно играл в эту игру и свидетельствует, что, как правило, пройдя двадцать—тридцать километров,

он оказывался неожиданно близко к началу своего путешествия. Путь, пройденный таким образом наобум, может служить упрощенной моделью расположения гибких полимерных молекул. Сегменты цепи моделируются расстоянием между соседними светофорами, которое Вы проходите никуда не сворачивая, а произвольность относительного расположения сегментов—равновероятностью выбора направления дальнейшего пути на перекрестке.

Кроме того, полимерные цепи могут перемещаться во всех трех направлениях, а сегменты могут поворачиваться в любом направлении на угол, приблизительно равный 69° . Другими словами, каждый последующий сегмент может располагаться относительно предыдущего на поверхности конуса с углом при вершине около 138° . Наглядно это можно представить, если распрямить указательный палец правой руки, приставить к третьему суставу указательный палец левой руки так, чтобы оба пальца располагались по одной линии, и начинать вращать правым пальцем, не сгибая его. Полученная система моделирует сочленение двух сегментов. Представьте себе, что у Вас много рук, и пальцы можно приставлять один к другому так, чтобы каждый последующий мог вращаться, образуя конус с вершиной в конце предыдущего, и Вы получите модель полимерной цепи с сегментами, вращающимися в трех направлениях.

В действительности свобода вращения сегментов полимерной цепи несколько ограничена. Боковые группы, присоединенные к основной цепи, препятствуют свободному вращению и заставляют сегменты ориентироваться в определенных направлениях. Так, например, боковые метильные группы в полипропилене, присоединенные к основной углеродной цепи, заставляют всю цепь принимать спиральную конформацию.

Если полимер находится в расплавленном состоянии, то сегменты одной макромолекулы столь же тесно взаимодействуют с сегментами других макромолекул, как и с соседними сегментами своей молекулы. Сегмент номер 976 не удастся найти между сегментом номер 97 молекулы 1 и сегментом номер 343 молекулы 2. Это приводит к тому, что сегменты ориентируются в пространстве произвольно, насколько позволяют углы между сегментами. Крайне маловероятно, чтобы полимерная цепь была полностью растянута. Также маловероятно, чтобы концы цепи совпадали. Скорее всего следует ожидать, что концы полимерной цепи разойдутся на расстояние, промежуточное между двумя крайними случаями. Это же справедливо в отношении любой пары сегментов, если только между ними расположено достаточно большое число сегментов, чтобы можно было при-

менять законы статистики. Вследствие этого полимерные цепи в расплаве располагаются беспорядочно.

Аналогично этому, в хорошем растворителе сегменты полимерной цепи не имеют каких-либо особенностей по сравнению с молекулами растворителя. Обычно конформации молекул такого растворителя не отличаются от конформаций полимерной молекулы, поэтому макромолекулы в хорошем растворителе располагаются, как и в расплаве, совершенно произвольно.

Если же хороший растворитель заменить на плохой, то картина изменится. В этом случае сегменты обладают значительно большим сродством друг к другу, чем к молекулам растворителя. В результате этого макромолекула стремится свернуться в клубок, а наиболее вероятное расстояние между концами полимерной цепи уменьшается. Если же в систему добавить нерастворитель, то молекула свернется в тугий клубочек, и если концентрация этих клубочков достаточна, чтобы отдельные макромолекулы могли встретиться, то произойдет флоккуляция.

Описанное распрямление макромолекул в хороших растворителях и сворачивание в плохих оказывается важным обстоятельством, влияющим на вязкость растворов полимеров.

ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Как и в случае дисперсий полимеров рассмотрение теории вязкости полимерных растворов можно начать с закона Эйнштейна¹⁰:

$$\eta_r = 1 + 2,5V$$

Этот закон утверждает, что в разбавленных суспензиях, в которых полностью отсутствует взаимодействие между сферическими частицами, относительная вязкость оказывается функцией только объемной концентрации частиц, безотносительно их размера. Учитывая, что $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, можно переписать закон Эйнштейна в виде:

$$\eta_{sp} = 2,5V$$

Было установлено, что это уравнение не оправдывается для растворов полимеров, поскольку макромолекулы нельзя представлять в виде жестких шариков. Тогда заменим константу 2,5 на некоторую эмпирическую постоянную K , а V — произведением Mc , где M — молекулярный вес, а c — концентрация в г/л.

Тогда

$$\eta_{sp} = KMc$$

Последнее соотношение представляет собой хорошо известную формулу Штаудингера¹⁴. Эта формула довольно широко применяется для оценки молекулярных весов полимеров, хотя входящая в нее константа K сама зависит от молекулярного веса. Разделив обе части на c , мы получим:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = KM$$

Величину η_{sp}/c называют приведенной вязкостью.

Одно из допущений, принятых при выводе закона Эйнштейна, состояло в том, что рассматривались чрезвычайно разбавленные растворы. Если значения η_{sp}/c экстраполировать к нулевой концентрации, то получится величина, называемая характеристической вязкостью $[\eta]$.

Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса довольно точно описывается степенным выражением вида:

$$[\eta] = KM^a$$

Хаггинс¹¹ установил, что для случая сферических частиц $a=0$ и написанная формула переходит в закон Эйнштейна. Для жестких палочек $a=2$, а для гибких цепей a приблизительно равно 1. Практически значения a меняются от 0,5 до 1,5. Поскольку a зависит от степени растяжения или сжатия макромолекулы в растворе, то, очевидно, что a должно зависеть от природы примененного растворителя. В плохих растворителях, в которых полимерные цепи стремятся свернуться в клубок, должны наблюдаться низкие значения a , а в хороших, в которых макромолекулы распрямляются, следует ожидать высоких значений a .

КОНЦЕНТРАЦИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Вернемся к рассмотрению закона Эйнштейна, записанного в обобщенной форме, а именно:

$$\eta_{sp} = kc$$

очевидно, что отношение η_{sp}/c не должно зависеть от концентрации. Однако, как это видно, например, из рис. 19, отношение

η_{sp}/c увеличивается с ростом концентрации. Добавив квадратичный член к закону Эйнштейна, получим:

$$\eta_{sp} = kc + k'c^2$$

и вновь разделив на c :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = k + k'c$$

где k представляет собой отрезок, отсекаемый на оси ординат (см. рис. 19), т. е. $[\eta]$, а k' —тангенс угла наклона построенной прямой. Как это видно из рис. 19, данное уравнение довольно точно выполняется для разбавленных растворов полимеров.

Другая, часто используемая формула была предложена Аррениусом³. Эта формула обычно записывается в виде:

$$\ln \eta_r = kc$$

Как показывают данные рис. 19, величина $\ln \eta_r/c$, называемая логарифмической приведенной вязкостью, не остается постоянной, а уменьшается с повышением вязкости. Как и раньше, добавив квадратичный член и разделив на c , можно получить уравнение:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = k + k'c$$

где k —отрезок, отсекаемый от оси ординат, а k' —тангенс угла наклона прямой, в этом случае $k' < 0$.

ВЯЗКОСТЬ

Выше целый ряд различных величин был назван «вязкостями» разбавленных растворов. Сейчас мы строго определим, что имеется в виду под каждым из примененных терминов.

Вязкость раствора η —есть вязкость данного раствора полимера в некотором растворителе. Ее обычно определяют, измеряя продолжительность протекания заданного

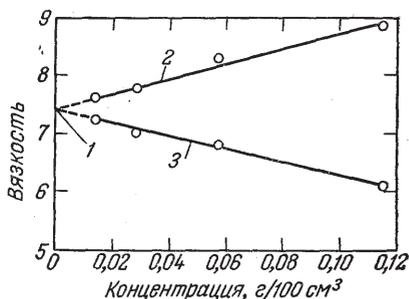


Рис. 19. Определение вязкости раствора полистирола в толуоле:

1—характеристическая вязкость; 2—приведенная вязкость; 3—логарифмическая приведенная вязкость.

количества раствора через калиброванный капилляр при строго постоянной температуре и относительно низких скоростях сдвига. Для большей точности значения вязкости следует определять, экстраполируя полученные значения к нулевой скорости сдвига, чтобы избежать эффекта неньютоновского течения.

Вязкость растворителя η_0 —есть вязкость чистого растворителя, определенная так же, как и вязкость раствора. Эта величина не только используется в соответствующих расчетных уравнениях, но также может применяться для проверки и калибровки прибора.

Относительная вязкость $\eta_r = \eta/\eta_0$ —вязкость раствора, поделенная на вязкость чистого растворителя.

Удельная вязкость $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$ —относительная вязкость минус единица.

Приведенная вязкость η_{sp}/c —удельная вязкость, отнесенная к единице концентрации.

Характеристическая вязкость $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$ —предел, к которому стремится значение приведенной вязкости при бесконечном разбавлении раствора.

Логарифмическая приведенная вязкость $\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$ —отношение натурального логарифма относительной вязкости к концентрации.

Предельная логарифмическая приведенная вязкость $\lim_{c \rightarrow 0} \ln(\eta_r/c)$ —предел, к которому стремится значение логарифмической приведенной вязкости при бесконечном разбавлении раствора. Поскольку при значениях η_r , близких к единице, $\ln \eta_r = \eta_r - 1 = \eta_{sp}$, что справедливо для бесконечно разбавленных растворов, то предельная логарифмическая приведенная вязкость совпадает с характеристической.

О ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

Характеристическая вязкость привлекла к себе наибольшее внимание по сравнению с другими «вязкостями», поскольку через эту величину можно вычислить молекулярный вес полимера. Чтобы найти характеристическую вязкость, надо измерить вязкость растворов с различным разведением и вязкость чистого растворителя. Затем строится график зависимости η_{sp}/c от концентрации, подобный тому, который показан на рис. 19. Верхняя линия показывает определение характеристической вязкости экстраполяцией к нулевой концентрации значений приведенной вязкости, а нижняя—значений логарифмической приведенной вязкости.

рифмической приведенной вязкости. В обоих случаях получается одно и то же значение характеристической вязкости, равное 7,4. Очевидно, что несущественно, какими величинами пользоваться: приведенной вязкостью или логарифмической приведенной вязкостью. Несколько проще подсчитывать значения приведенных вязкостей.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС

Определив характеристическую вязкость, мы получили не само значение молекулярного веса, а лишь некоторую величину, с ним связанную, его меру. Чтобы установить значения констант K и a в уравнении $[\eta] = KM^a$, необходимо каким-либо независимым методом, например осмометрическим или методом светорассеяния, найти величины молекулярных весов. После того как константы K и a найдены для растворов определенного полимера в данном растворителе, расчетной формулой можно пользоваться для самостоятельного вычисления молекулярных весов.

Если значение a близко к единице, т. е. выполняется формула Штаудингера, то по характеристической вязкости находится средневесовой молекулярный вес полидисперсного полимера. Однако, если $a \neq 1$, то значение молекулярного веса, определенное по характеристической вязкости, лежит между средневесовым и среднечисловым молекулярными весами и называется «средневязкостным молекулярным весом».

При контрольных измерениях молекулярных весов, например для оценки разброса значений молекулярных весов от партии к партии, часто пользуются значениями удельной вязкости, найденной для раствора данной концентрации в определенном растворителе при некоторой температуре. В некоторых случаях может оказаться целесообразным ограничиться данными по вязкости раствора одной концентрации, определенной при строго фиксированных условиях. Так может быть, когда изменения свойств продукта от партии к партии связаны только с колебаниями среднего молекулярного веса, но не с изменениями молекулярновесового распределения или состава.

КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ РАСТВОРЫ

Положение границы между разбавленными и концентрированными растворами зависит от того, с какой целью эта граница проводится. Для человека, работающего с красками,

которые используются для напыления, 5—10%-ные растворы—слишком разбавленные. Для реолога, измеряющего характеристическую вязкость, уже 1%-ный раствор слишком концентрированный. Мы будем называть концентрированными растворами такие, в которых существенную роль играет межмолекулярное взаимодействие.

В промышленности, исходя из экономических соображений, стремятся использовать более концентрированные растворы. Чем более концентрирован раствор, тем меньше требуется растворителя, тем быстрее проходит сушка и тем меньше затраты энергии на удаление растворителя. Кроме того,

в более концентрированных растворах резче проявляется эффект разжижения под действием сдвига, что способствует улучшению технологических условий нанесения краски, а повышенная вязкость препятствует оседанию пигментов.

На практике почти никогда или, во всяком случае, очень редко пользуются какими-либо уравнениями для расчета вязкости концентрированных растворов. Самое большее, чем располагает технолог,—это графики или таблицы для расчета значений вязкости растворов. Технологи вовсе не с пренебрежением относятся к уравнению,

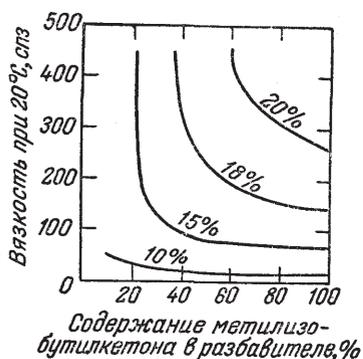


Рис. 20. Вязкость растворов поливинилхлорида в смеси метилизобутилкетона и толуола. Цифры на кривых—содержание полимера в растворе.

ям, но в большинстве случаев легче и быстрее найти искомую величину по графику или по таблице, чем произвести вычисления.

Поставщики часто предлагают графики, показывающие, как изменяется вязкость с концентрацией (рис. 20). На этом рисунке представлена зависимость вязкости раствора поливинилхлорида от состава бинарного разбавителя, который составлен из пары: хороший растворитель (метилизобутилкетон)—нерастворитель (толуол). 15%-ный раствор полимера в чистом метилизобутилкетоне обладает низкой вязкостью. Если теперь (из экономических соображений) постепенно заменять метилизобутилкетон на толуол, то вязкость системы будет меняться довольно слабо вплоть до того, как будет заменена половина одного растворителя на другой. Затем, по мере

дальнейшего увеличения содержания толуола, вязкость начинает повышаться весьма резко, а при замене 85% метилизобутилкетона на толуол наблюдается желатинизация раствора, сопровождаемая выпадением полимера.

В описанном случае технологу средней квалификации очень трудно воспользоваться сложными реологическими уравнениями, а реолог, вообще, окажется не в состоянии понять наблюдаемую картину. А ведь типичная композиция, применяемая в лакокрасочной промышленности, содержит, кроме одного или нескольких полимеров, еще и от одного до четырех растворителей, пигменты, стабилизаторы и т. д. К счастью, опытный технолог—это и реолог-практик. Он по собственному опыту знает, к каким изменениям приведет добавление тех или иных ингредиентов. Однако и опытный практик может ошибиться, если попытается предсказать, как будет себя вести приготовленная композиция при высоких скоростях сдвига, если известны ее свойства при низких скоростях.

Хорошей иллюстрацией этого может служить пример, приводимый Асбеком, Лейдерманом и Ван-Лоо⁴. Четыре различные масляные краски бытового назначения были испытаны двумя специалистами-технологами с целью оценки их качества. Полученные ими результаты приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Оценка технологических свойств красок

| Марка краски | Оценка технолога | Оценка вязкостных свойств при скорости сдвига, сек^{-1} | |
|--------------|------------------------------|--|---------------------|
| | | 200 | 20 000 |
| A | Средняя | 3 | 3 |
| B | Наихудшая (самая клейкая) | 1 (наиболее вязкая) | 1 (наиболее вязкая) |
| C | Наилучшая (наименее клейкая) | 2 | 4 (наименее вязкая) |
| D | Средняя | 4 (наименее вязкая) | 2 |

Обратите внимание на то, что при скорости сдвига 200 сек^{-1} наименее вязкой оказалась краска марки D, а как наилучшую технологи оценили краску марки C. Ее вязкость при низких скоростях сдвига была почти самой высокой. Однако при высокой скорости сдвига вязкость краски марки C оказалась наименьшей из всех, качественные же оценки достоинств красок,

сделанные технологами, хорошо согласовывались с количественной оценкой вязкостей, измеренных при высоких скоростях сдвига.

Это легко объяснить, если учесть, что скорости сдвига, реально действующие при нанесении покрытий, лежат в пределах от 12 000 до 35 000 сек^{-1} . Таким образом, оценка технологичности красок, выводимая по результатам обычных измерений вязкости при низких скоростях сдвига, может оказаться ошибочной. Зависимости вязкости красок С и D от скорости сдвига пересекаются приблизительно при 12 000 сек^{-1} . Нижний предел исследуемых скоростей (200 сек^{-1}) все же лежит значительно выше, чем те скорости, при которых обычно в лабораториях оценивают технологические свойства красок. В повседневной практике опыты проводят обычно при скоростях сдвига 10—20 сек^{-1} . Как мы видели, для правильной оценки поведения краски при высоких скоростях сдвига всегда необходимо проводить соответствующие испытания.

Хотя уравнения, описывающие вязкостные свойства растворов полимеров, и не слишком распространены, все же полезно рассмотреть некоторые наиболее важные представления, хотя бы как основание для дальнейшего анализа. Предложено довольно большое число эмпирических соотношений; среди них наибольший интерес представляет степенной закон, с помощью которого описывают зависимость вязкости от концентрации:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Ac + Bc^2 + Cc^3 + \dots$$

Очевидно, этот закон является непосредственным обобщением закона Эйнштейна, полученным путем добавления членов высшего порядка.

Одна из наиболее интересных моделей полимера в растворе была предложена Дебаем⁷ и подробно рассмотрена Бикки⁸. Представьте себе водяное колесо с лопатками, погруженными в растворитель и прикрепленными к ступице колеса с помощью пружинок. Когда растворитель набегаёт на лопатки, они начинают двигаться, заставляя все колесо поворачиваться, пружины при этом начнут сжиматься. Когда растворитель сбегает с лопаток, пружины разжимаются. Каждая пружинка с лопаткой, моделирующая сегмент макромолекулы, попеременно сжимается и растягивается через каждые 90° по мере вращения колеса, происходящего с угловой скоростью, равной половине скорости сдвига.

Анализируя эту модель, удалось связать времена релаксации и скорость сдвига с вязкостями растворителя и рас-

твора. Теория предсказывает, что в области малых времен релаксации отклонения от ньютоновского закона течения должны быть пропорциональны квадрату времени релаксации. При низких скоростях сдвига отклонения от ньютоновского закона течения возрастают при повышении молекулярного веса. Теория также предсказывает характер соотношения между динамической вязкостью и частотой.

Ри и Эйринг¹² попытались применить к растворам полимеров эйринговскую теорию активированного течения, подобно тому, как это было сделано в отношении расплавов полимеров и их дисперсий. Многие реологи критикуют эту теорию, поскольку для того, чтобы добиться хорошего согласования экспериментальных и теоретических данных, необходимо ввести слишком большое число констант. Уравнение Ри—Эйринга слишком сложно для использования в практических целях, но, по крайней мере, основано на ясных теоретических представлениях.

Ри и Эйринг считают, что по мере увеличения молекулярного веса возрастает число различных типов кинетических единиц течения. Чем длиннее полимерная цепь, тем больше разнообразных связей может образовать молекула с соседями и тем более сложным может стать характер течения. В разбавленных растворах элементарным процессом, определяющим скорость течения, является перескок молекулы растворителя из одного равновесного положения в другое. При увеличении содержания полимера в растворе молекулы растворителя уже не могут перемещаться свободно, поскольку они связаны с молекулами полимера, что затрудняет их движение. В высококонцентрированных растворах молекулы растворителя перемещаются совместно с молекулярно-кинетическими единицами полимера, и их движение подобно течению самого полимера. Ри и Эйринг также предположили, что площадь контакта, по которой может осуществляться сдвиг, увеличивается в хорошем растворителе, в котором молекулы полимера разворачиваются и распрямляются; в плохом растворителе площадь контакта возрастает по мере повышения температуры, а характер течения все более значительно отличается от ньютоновского. Это обусловлено разворачиванием макромолекул, связанным с тем, что плохой растворитель при повышении температуры становится «лучше». В хорошем растворителе температура не оказывает никакого влияния на площадь, по которой происходит сдвиг. Теоретические соображения находятся в качественном согласии с наблюдаемыми экспериментальными результатами исследования растворов.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Вязкость раствора полистирола в хорошем растворителе, например в толуоле, уменьшается с повышением температуры. Этот эффект обусловлен уменьшением вязкости растворителя. Поэтому относительная вязкость η_r оказывается существенно постоянной величиной.

Однако температурная зависимость вязкости раствора полистирола в циклогексане (плохом растворителе) не аналогична температурной зависимости самого растворителя. По мере повышения температуры макромолекулы разворачиваются и относительная вязкость возрастает. Другими словами, остается очень мало возможностей для улучшения хорошего растворителя, но растворяющая способность плохого растворителя может еще быть намного улучшена.

Алфрей, Бартовиц и Марк показали¹, что при повышении температуры происходит не только распрямление макромолекул в плохом растворителе, но и что может наблюдаться некоторое сворачивание макромолекулы, растворенной в хорошем растворителе.

В большинстве случаев для приготовления полимерных растворов используются хорошие растворители, поэтому изменение вязкости разбавленных растворов с температурой вполне определяется температурной зависимостью вязкости растворителя. Концентрированные растворы во многом напоминают расплавы полимеров; температурная зависимость вязкости этих растворов довольно хорошо аппроксимируется уравнением де Гусмана—Андрате^{2, 8}:

$$\eta = Ae^{E/RT}$$

В ограниченном диапазоне изменения температур график зависимости $\lg \eta$ от $1/T$ представляет собой прямую линию; энергия активации вязкого течения E легко определяется по углу наклона этой прямой. Если в этом есть необходимость, то можно использовать и более точные эмпирические уравнения⁹.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ СДВИГА

Практически все растворы полимеров в хороших растворителях проявляют эффект разжижения (снижения вязкости) при увеличении скорости сдвига. Произвольно изогнутые полимерные цепи деформируются и под действием приложенных напряжений ориентируются, оказывая тем самым меньше

сопротивление обтеканию. Если концентрация полимера в растворе достаточно высока, то макромолекулы могут проникать друг в друга, образуя рыхлую гелеобразную структуру. Если для того, чтобы разрушить эту структуру и осуществить течение, требуется приложение конечной (не бесконечно малой) силы, то такая система ведет себя как бингамовское вязкопластичное тело.

Существенна также и длительность приложения нагрузки. Если подвергнуть концентрированный раствор действию сдвигового напряжения, то вязкость будет уменьшаться со временем, т. е. система может оказаться «тиксотропной». После того как прекратится действие напряжений, восстановится первоначальное значение вязкости.

ВЫВОДЫ

Как было показано, вязкость раствора полимера может характеризовать сам полимер. Так, измеряя вязкость растворов, можно судить о молекулярном весе полимера. Кроме того, используя влияние молекулярного веса на растворимость, можно предложить метод разделения полимера на фракции с различными молекулярными весами. Низкомолекулярные фракции легче растворяются, чем высокомолекулярные, поэтому при добавлении к раствору нерастворителя (осадителя) сначала начнут осаждаться макромолекулы с наибольшими молекулярными весами. Аморфные полимеры более растворимы по сравнению с кристаллическими, и это обстоятельство можно использовать для уменьшения содержания аморфной фазы в кристаллическом полимере. При полимеризации олефинов в растворе из него выпадают фракции, более богатые кристаллическим полимером, а аморфная фаза останется в растворе.

Известны и другие технологические возможности практического использования растворов полимеров. Некоторые из них представляют особый промышленный интерес, и им будет посвящена одна из последующих глав.

Литература

1. Alfrey T., Bartovics A., Mark H., J. Am Chem. Soc. 65, 2319 (1943).
2. Andrade E. N. da C., Nature, 125, 309 (1930).
3. Arrhenius S., Physik Chem., 1, 285 (1887).
4. Asbeck W. K., Laiderman D. D., Van Loo M., J. Coll. Sci., 7, 306 (1952).

5. Bueche F., J. Chem. Phys., 22, 1570 (1954).
 6. Burrell H., Interchemical Review, 14, 3 (1955); 14, 31 (1955).
 7. Debye P., J. Chem. Phys., 14, 636 (1946).
 8. de Guzman J., Anales soc. españ. fis. y quim., 11, 353 (1913).
 9. Doolittle A. K., The Technology of Solvent and Plasticizers, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954.
 10. Einstein A., Ann. d. Phys., 19, 289 (1906); 34, 591 (1911).
 11. Huggins M. L., J. Chem. Phys., 42, 911 (1938); 43, 439 (1939); J. Appl. Phys., 10, 700 (1939).
 12. Ree T., Eyring H., J. Appl. Phys., 26, 800 (1955).
 13. Severs E. T., Smitmans G., Paint and Varnish Prod., 47, 12, 54 (Nov. 1957).
 14. Staudinger H., Die hochmolecularen organischen Verbindungen, Berlin, J. Springer, 1932.
- 

VII

ГЛАВА

◆ ПЕРЕРАБОТКА РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Казалось бы, что можно сделать с «мертвым грузом»— гранулами полимера, упакованными в мешки и ящики? Но засыпьте те же гранулы в загрузочную воронку экструдера или литейной машины и с ними начнут происходить интересные явления. Гранулы нагреваются, плавятся и превращаются в удивительные и полезные вещи, начиная от ажурной вазы для цветов и кончая покрытием подводного телефонного кабеля.

Тысячи изделий были изготовлены в общем-то без особого понимания роли реологии в технологическом процессе. В настоящее время знание основ реологии начинает играть все более важную роль при расчетах оборудования для переработки полимеров. Уже в недалеком будущем достаточно будет заложить в вычислительную машину информацию о реологических свойствах полимеров, желаемых свойствах изделий и экономические показатели и через несколько минут вы будете знать, как надо сконструировать изделие и какой технологический режим следует выбрать.

Это выглядит вполне реально, так как уже сейчас в этом направлении проделана большая работа. Однако, чтобы эту мечту превратить в действительность, осталось сделать еще больше. Между тем уже сейчас то, что мы знаем о реологии полимеров, можно использовать значительно эффективнее при проектировании машин, чем это делалось раньше.

Полезно иметь хотя бы качественное представление о том, что происходит в смесителе, экструдере или литейной машине. Тогда мы сможем регулировать свойства получаемого изделия не бессмысленным нажатием кнопок, а понимая роль теплового и скоростного режима в процессе переработки. В настоящей главе мы попытаемся заглянуть внутрь экструдера и литейной машины с тем, чтобы представить себе поведение полимера в процессе переработки. Но сначала

давайте рассмотрим процесс подготовки исходной композиции, который необходим для успешного ведения последующих процессов.

СОСТАВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ

Полимер, взятый непосредственно после полимеризации, редко сразу же пригоден для подачи в загрузочную воронку экструдера или литьевой машины. После полимеризации продукт чаще всего имеет вид шариков, кусочков неправильной формы, чешуек или порошка. Форма зависит от процесса полимеризации, способа выделения и сушки. При этом в полимере могут присутствовать различные примеси, например мономеры, остатки катализатора или влага. При горячем методе составления композиций летучие продукты удаляются. Нелетучие остатки могут образовывать видимые включения. Для получения однородного продукта эти включения необходимо диспергировать по всей массе. В процессе составления композиции частички геля также подвергаются действию сдвиговых деформаций и диспергируются.

На стадии подготовки композиции удобно вводить стабилизаторы, пластификаторы, красители, наполнители и готовить смеси полимеров. На применяемом оборудовании, например смесителях типа Бенбери или вальцах, осуществляется в первую очередь процесс интенсивного смешения. Однако в пределах одной загрузки эти машины могут осуществлять и экстенсивное смешение. Если необходимо гомогенизировать большие объемы, то обработке смеси на таких машинах может предшествовать иной специфический процесс.

Различие между интенсивным и экстенсивным смешением лучше всего проиллюстрировать следующим примером. Предположим, что имеется емкость, в которую можно вместить 10 т материала. Если в эту емкость загрузить полимер и тщательно перемешать его, то получится довольно однородная масса. Если же эти 10 т составить из отдельных замесов или получить эту же массу в непрерывном процессе, то, вероятно, материал не будет гомогенным, т. е. состав порции материала, взятой в каком-либо одном месте, окажется отличным от состава материала, взятого в другом месте. Так как эти различия настолько велики, что 100 кг полимера заметно отличаются по составу от любых других 100 кг того же полимера, то использование смесителя типа Бенбери емкостью 100 кг будет не эффективным.

Для того чтобы любые 100 кг материала, взятые из какого угодно места партии, были одинаковыми, необхо-

димо произвести экстенсивное смешение целиком всех 10 т сырья.

Внутри любой 100-килограммовой порции существуют местные неоднородности состава: отдельная гранула полимера может отличаться от соседней гранулы. Эти различия могут быть уменьшены интенсивным смешением. В интенсивном смесителе происходит плавление гранул и гомогенизация вплоть до исчезновения различий, обнаруживаемых невооруженным глазом. Закрытые смесители типа Бенбери или вальцы способны производить экстенсивное смешение в объеме нескольких сот килограммов материала. Смешение подобного типа в экструдере происходит только в объеме винтового канала червяка, куда даже у крупных машин вмещается всего лишь несколько килограммов материала. Поэтому необходимая степень смешения композиции в этом случае зависит от эффективности экстенсивного смешения на стадии подготовки композиции.

ВАЛЬЦЕВАНИЕ

Вальцы заимствованы из резиновой промышленности и в настоящее время являются типовым оборудованием для большинства лабораторий, работающих в области пластмасс (рис. 21). При проведении исследовательских работ они весьма ценны, поскольку легко очищаются, открыты для обозрения и значительно безопаснее закрытых смесителей, в которых могут собираться газы и повышаться давление.

Недостатком вальцов является возможность окисления и потери таких летучих ингредиентов, как пластификаторы и стабилизаторы.

Оси валков расположены горизонтально, и валки вращаются навстречу друг другу. Скорость вращения одного валка обычно примерно на 25% выше, чем другого. Это увеличивает скорости сдвига в материале и способствует интенсивному вальцеванию. Ингредиенты композиции могут быть или предварительно смешаны перед подачей на вальцы или могут добавляться на вальцы после того, как предварительно провальцованный полимер покроет сплошным слоем передний валок, температуры которого несколько выше, чем второго валка.

На вальцах успешно производят смешение за счет того, что весь материал подвергается интенсивным сдвиговым дефор-

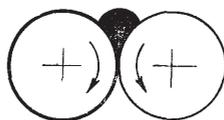


Рис. 21. Вальцы.

мациям. Кроме того, при вальцевании температура перерабатываемого материала обычно ниже, чем при других процессах смешения. Это позволяет работать с высоковязким материалом и способствует развитию высоких напряжений сдвига. После того как полимер расплавится, его температура превысит температуру поверхности валков, что сопровождается снижением как вязкости, так и потребляемой при вальцевании мощности. Достаточно высокая вязкость материала может поддерживаться путем охлаждения валков. По существу, на вальцах происходит плохое экстенсивное перемешивание, поскольку движения массы по длине валков практически не происходит.

Доказательством этому является существование в течение длительного времени концентрических полос подкрашенной массы. Этот недостаток устраняется оператором, который надрезает вальцованный лист, отгибает его под углом 90° к направлению первоначального движения и подает в зазор между валками. Если периодически повторять такую операцию, то в пределах одного замеса достигается превосходное механическое смешение. Другое, не столь явное достоинство такой операции состоит в том, что температура вальцованной массы должна поддерживаться достаточно низкой. Если температура слишком высока, оторвать лист от валков становится невозможным. Приходится прибегать к подаче в материал смазки или большого количества наполнителя.

Зазор между валками на маленьких лабораторных вальцах обычно меньше, чем на больших. Охлаждаются они также значительно быстрее. Если изменить размер вальцов, то это влечет за собой изменение гомогенности массы¹. Один из путей решения этой проблемы состоит в увеличении зазора на лабораторных вальцах или в повышении температуры настолько, чтобы воссоздать те напряжения сдвига, которые имеют место на вальцах большого размера.

Тогда рецептура, разработанная в лаборатории, может быть передана в производство и получена в заводских условиях.

В том случае, когда композиция содержит труднодиспергируемые ингредиенты, небольшие порции предварительно смешивают на маленьких вальцах, после чего провальцованный материал поступает на большие вальцы.

СМЕСИТЕЛИ ЗАКРЫТОГО ТИПА

Типичным смесителем закрытого типа является смеситель Бенбери, который состоит из двух роторов, вращающихся навстречу друг другу в закрытой камере (рис. 22). Между греб-

нями роторов и внутренней стенкой камеры оставлен небольшой зазор. Материал, попавший в этот зазор, подвергается действию высоких сдвиговых деформаций. Лопасти роторов имеют винтообразную форму, что способствует продвижению материала в осевом направлении. В верхней части камеры расположен работающий от гидравлического привода плунжер, который подпрессовывает загружаемый в камеру материал. В смесителе Бенбери за относительно короткий промежуток времени материал подвергается чрезвычайно интенсивному воздействию. Материал перетирается между роторами и стенками камеры, температура быстро повышается, а затрачиваемая мощность падает вследствие уменьшения вязкости полимера.

В стенках камеры устроены каналы для нагрева или охлаждения материала. По истечении начального периода, в течение которого камера обогревается, температура материала поднимается выше температуры стенок камеры, и избыточное тепло отводится от расплавленного материала. Вязкость уменьшается как вследствие роста температуры, так и под влиянием сдвига в узком зазоре. Затрачиваемая мощность выражается следующим образом²²:

$$\text{мощность} = \text{скорость сдвига} \times \text{напряженне сдвига}$$

Это соотношение справедливо только для данной точки и данного момента времени. Когда температура повышается, вязкость, естественно, падает и одновременно уменьшается напряжение сдвига. Скорость сдвига также непостоянна, и как в смесителе Бенбери, так и на вальцах зависит от того, в каком именно месте аппарата рассматривается материал и какова относительная скорость вращающихся рабочих органов смесителя.

Часто интенсивность воздействия на материал в смесителе, работающем с постоянной скоростью, оценивают грубо: по затрачиваемой мощности.

Если напряжение в сети постоянно, то затрачиваемую мощность проще всего измерить амперметром, установленным в цепи электродвигателя. Во многих случаях этим достигается достаточно надежный контроль за качеством подготовки композиции.

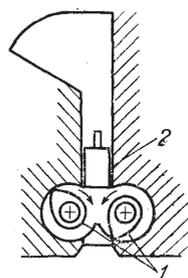


Рис. 22. Смеситель Бенбери:

1—роторы; 2—плунжер.

КАЛАНДРОВАНИЕ

На первый взгляд нет особых различий между вальцами и двухвалковым каландром. И это действительно так, если не учитывать различий в относительной скорости валков. Скорость валков на вальцах различна, что требуется для увеличения интенсивности сдвига в материале. В каландре, используемом для получения листового материала, скорость вращения валков одинаковая; это необходимо для получения гладкой поверхности пленки или листа. Установкой одинаковых приводных шестерен вальцы могут быть переделаны в двухвалковый каландр.

Простейший каландр, применяемый на практике, представляет собой двухвалковое устройство такого типа, который был использован автором для производства довольно гладких листов из мастикообразных пластигелей. Битумные покрытия также производятся на двухвалковых каландрах, но более крупных. Наиболее широкое применение каландр нашел в пластмассовой промышленности для производства пленки и листов из поливинилхлорида.

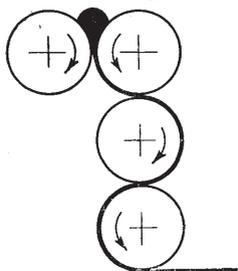


Рис. 23. Каландр.

Каландры, перерабатывающие поливинилхлорид, состоят, по крайней мере, из трех или четырех валков (рис. 23). В четырехвалковом каландре имеются три зазора между валками. Масса, обработанная в смесителе Бенбери, или экструдат, в виде полос подается на первую

пару валков и по мере прохождения через зазор уменьшается в толщине, увеличиваясь при этом в ширине. Материал налипает на нижний валок, так как температура этого валка несколько выше, чем верхнего. В следующем зазоре процесс повторяется, что приводит к дальнейшему уменьшению толщины и увеличению ширины листа. И наконец после прохождения третьего, последнего, зазора лист выходит с необходимыми размерами по толщине и ширине.

Скорость передвижения материала, захватываемого валками, увеличивается и в зазоре достигает максимального значения, так как здесь материал проходит через самое узкое место. По выходе из зазора скорость материала постепенно уменьшается, пока не достигнет скорости движения валка. С уменьшением скорости толщина листа несколько увеличивается по сравнению с минимальным зазором, что связано с материаль-

ным балансом процесса. Предположим, что в зазоре материал движется со средней скоростью, в два раза превышающей скорость движения валка. Поскольку расход материала в единицу времени постоянен, толщина листа, поступающего на валок, должна быть в два раза больше, чем величина зазора между валками.

Кроме увеличения толщины листа за счет изменения скорости, материал расширяется под действием упругих сил, подобно разбуханию экструдата. Увеличение толщины часто называют «каландровым эффектом».

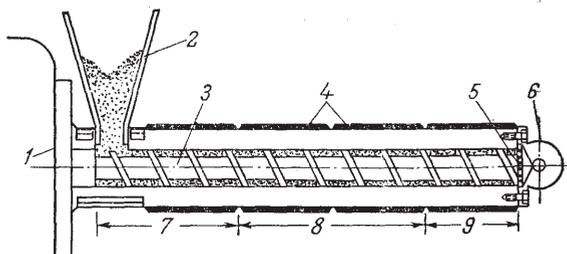
Давление, необходимое для сжатия полимера, вызывает прогиб валков. Поэтому, если применять цилиндрические валки, то выходящий лист в центре будет толще, чем по краям. Чтобы избежать этого, валок обтачивают так, что диаметр валка в центре оказывается несколько больше, чем по краям. Этот способ дает удовлетворительные результаты, когда перерабатывают одну и ту же композицию и получают листы одинаковой толщины. Однако изменение состава композиции вызывает изменение вязкости и, следовательно, толщины листа. Поэтому для получения требуемой толщины необходимо в каждом случае по-разному обрабатывать валки.

Существуют более удобные методы корректировки изгиба валков. Один из них заключается в незначительном перекашивании валков так, что между осями образуется некоторый угол. Другой метод заключается в том, что искусственно с помощью гидравлической системы, установленной за опорами валков, создается изгиб, направленный навстречу изгибу, вызываемому перерабатываемой композицией. Для контроля правильности решения этой проблемы замеряют разнотолщинность каландрованной пленки или листа по ширине.

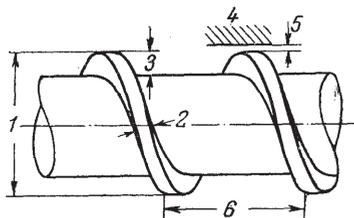
При конструировании каландра большого размера необходимо знать силы, возникающие в материале и вызывающие прогиб валков. Необходимые данные можно получить, моделируя процесс при помощи измерения усилий, возникающих при работе на небольшом каландре. При отсутствии этих данных действующие силы можно оценить по кривым течения перерабатываемой композиции, снятым при температуре каландрования. Как указывал Маршалл²¹, эти расчеты могут быть полезны и для уже работающего каландра. При переработке высоковязких композиций, при низких температурах и высоких скоростях, а также при изготовлении слишком тонкого листа может возникнуть перегрузка каландра, которую удастся предотвратить, оценив предварительно усилия, действующие на валки.

ЭКСТРУЗИЯ

Даже наблюдение со стороны за работой экструдера (рис. 24, а и б) представляет большой интерес, хотя основные процессы протекают внутри машины. При вращении червяк захватывает поступающие из загрузочной воронки гранулы материала и проталкивает их в цилиндр, где они нагреваются от соприкосновения с горячими металлическими стенками.



а



б

Рис. 24. Экструдер с угловой головкой для опрессовки проводов:

а—отдельные элементы экструдера:

1—привод; 2—загрузочная воронка; 3—червяк; 4—нагреватели; 5—решетка с пакетом сит; 6—головка; 7—зона загрузки; 8—зона пластикации; 9—зона выдавливания;

б—отдельные элементы червяка:

1—диаметр; 2—ширина витка; 3—глубина винтового канала; 4—стенка цилиндра; 5—зазор; 6—шаг.

По мере плавления гранулы подвергаются действию сдвиговых сил. Выделяемое при этом за счет внутреннего трения тепло повышает температуру материала. Поэтому здесь не требуется передачи через стенки цилиндра большого количества тепла. Если же в результате внутреннего трения выделяется чрезмерное количество тепла, то тепло извне не подводится, а избыточное тепло отводится охлаждающей водой. На основании опыта

эксплуатации экструзионных машин можно считать, что оптимальный режим работы устанавливается тогда, когда тепловыделений достаточно для успешного ведения процесса, а тепло извне необходимо подводить лишь в зоне загрузки. Поскольку полимеры обладают плохой теплопроводностью, значительно лучше, когда тепло образуется за счет внутреннего трения, а не передается материалу от горячих стенок цилиндра. В последнем случае пристенные слои материала под действием высокой температуры могут перегреваться, вследствие плохой теплопроводности. Конечно, нагрев от стенок цилиндра необходим при прогреве машины в период ее пуска.

По мере продвижения расплавленного полимера вперед, небольшие количества его, проникая в зазор между винтовой нарезкой червяка и стенкой цилиндра, возвращаются назад. Основная же масса материала перемещается вперед по винтовому каналу червяка. Исследованию траекторий частиц полимера посвящено большое количество работ. Линии тока становились наглядными, когда к перерабатываемому материалу добавляли небольшие количества красителя и затем наблюдали за его распределением в массе полимера после остановки и охлаждения машины и вытаскивания червяка^{20, 30}.

Наиболее убедительные эксперименты по определению траекторий движения материала в канале червяка были поставлены Эккером и Валентиотти¹³. Они использовали прозрачный цилиндр, который вращался вокруг червяка. В качестве среды была выбрана жидкая смесь полиизобутилена с парафиновым маслом. Наблюдения за частицами алюминия, помещенными в жидкость, позволили определить траекторию их движения в канале червяка. Положение частиц в отдельные моменты времени дало возможность определить профиль скоростей в потоке. При свободном выходе потока, что соответствует работе экструдера со снятой головкой, профиль скоростей в канале подобен показанному на рис. 25,а. Из рисунка видно, что скорость изменяется от нулевого значения около внутреннего диаметра червяка до максимального значения у стенки цилиндра. С возникновением сопротивления на выходе в нижней части канала образуется кажущийся противоток (рис. 25,б). Слово «кажущийся» применяется здесь по той причине, что хотя поток движется по каналу назад, сам канал продвигается вперед. Поэтому в действительности течения назад относительно цилиндра не существует. Величина «противотока» достигает максимального значения при закрытом выходе (рис. 25,в).

На рис. 26 показаны профили скоростей, но в плоскости, перпендикулярной направлению винтового канала. Можно

заметить, что изовелы (т. е. линии постоянной скорости) начинают изгибаться с приближением к стенкам канала. При частичном или полном перекрытии потока линия нулевой скорости

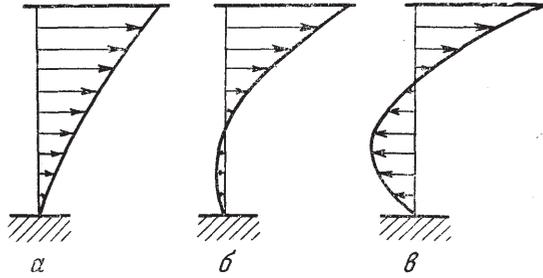


Рис. 25. Профили скоростей потока в канале червяка:

a—свободный выход; *б*—частично перекрытый выход;
в—закрытый выход.

сти перемещается в новое положение. Изовелы, расположенные в нижней части канала, показывают скорость потока, который движется в направлении, противоположном верхнему потоку.

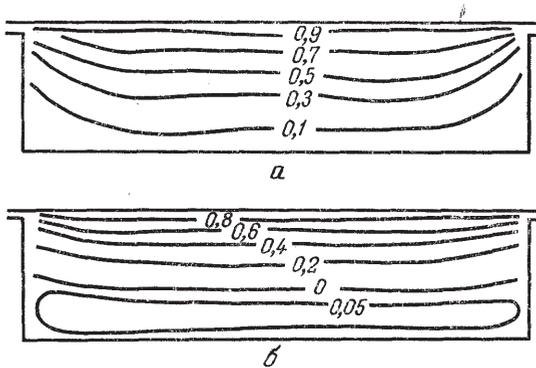


Рис. 26. Диаграмма распределения поступательных скоростей в канале червяка:

a—свободный выход; *б*—закрытый выход.

На диаграммах показана только одна составляющая скорости потока: параллельная направлению канала червяка. Другая составляющая скорости лежит в плоскости сечения.

Материал циркулирует в канале, двигаясь вниз у набегающей на него стенке, затем пересекает канал у червяка, поднимаясь вверх у противоположной стенки и вновь пересекает канал, но уже у поверхности цилиндра. Это движение не происходит по замкнутой линии. В целом материал перемещается по траектории, напоминающей скрученную спиралью веревку, уложенную в канале червяка. Перемещение полимера в зоне загрузки и в зоне дозирования является основой для теоретического анализа работы экструдера.

Движение твердых частиц. Полимер в виде гранул, шариков, кусочков неправильной формы или порошка из загрузочной воронки поступает в зону загрузки червяка. Продвигаясь вперед, материал расплавляется, гомогенизируется и выдавливается в головку. Если засыпать в экструдер немного материала и подождать пока опустеет загрузочная воронка, то можно наблюдать, как происходит перемещение материала. Однако это не дает полного представления, так как наблюдения в зоне загрузки искажаются отсутствием поверхности цилиндра.

Дарнелл и Мол¹², используя прозрачный цилиндр, наблюдали за перемещением отдельных частиц полимера. Частицы далеко не всегда ведут себя совершенно одинаково. Они случайным образом переворачиваются, скользят друг по другу, задерживаются, образуют своды в канале и вращаются вместе с червяком. Вообще, процесс движения частиц весьма беспорядочен. Производительность, измеряемая за одну минуту, может отклоняться от среднего значения в пределах $\pm 15\%$.

Дарнелл и Мол вывели уравнение, описывающее движение твердых частиц под действием различных сил. Прежде всего они предположили, что по размеру частицы больше, чем одна четвертая часть глубины канала. Поэтому при движении материала деформация сдвига не играет существенной роли. Иначе говоря, движение частиц напоминает движение сплошной пробки. Мелкодисперсные порошки могут подвергаться действию сдвига и «текут» подобно расплаву полимера¹². Пробка твердого материала должна перемещаться в винтовом канале в направлении, перпендикулярном нарезке. Но в то же время червяк захватывает материал, заставляя его совершать вращательное движение. Поэтому перемещение пробки в осевом направлении оказывается меньше, чем в том случае, если бы она двигалась в направлении, перпендикулярном нарезке. Действительное перемещение материала происходит под углом к винтовой нарезке, величина которого зависит от соотношения коэффициентов трения между частицами и

поверхностями червяка и цилиндра. Чем меньше коэффициент трения между червяком и материалом, тем больше он продвигается вперед. Тот же эффект достигается при высоком значении коэффициента трения между материалом и поверхностью цилиндра. Максимальное перемещение твердых частиц достигается при следующих условиях:

- 1) глубокий канал червяка;
- 2) малое значение коэффициента трения на червяке;
- 3) высокое значение коэффициента трения на цилиндре;
- 4) оптимальное значение угла винтовой нарезки.

Смысл применения червяка с глубокой нарезкой очевиден, так как при этом увеличивается объем транспортируемого материала и обеспечивается максимальная производительность.

Для уменьшения коэффициента трения поверхность червяка должна быть отполирована. Также полезным является охлаждение червяка в зоне загрузки. Некоторое повышение температуры относительно комнатной незначительно уменьшает коэффициент трения. С приближением же температуры к точке размягчения полимера коэффициент трения резко возрастает.

Для того чтобы коэффициент трения материала на цилиндре был по возможности максимальным, отделка поверхности цилиндра не должна быть лучше, чем это требуется для чистки машины. Автор провел опыты на обыкновенной ручной мясорубке, на цилиндре которой были сделаны пазы. Эти пазы не были аксиальными, что согласно теории является оптимальным вариантом. Они были направлены перпендикулярно винтовой нарезке или почти параллельно движению мяса. Интересно отметить, что степень сжатия в этой мясорубке достигала очень большого значения как за счет уменьшения глубины канала, так и за счет уменьшения угла наклона винтовой нарезки.

Оптимальное значение угла винтовой нарезки зависит от коэффициента трения полимера по поверхности червяка.

Дарнелл и Мол¹² рассчитали, что если бы трение отсутствовало, то оптимальный угол составил бы 45° . Это легко себе представить поскольку и при 0° , и при 90° производительность равна нулю. Практически даже небольшое трение по червяку вызывает резкое уменьшение этого угла. При коэффициенте трения полиэтилена по стали, равном $0,25-0,40$, оптимальное значение угла наклона винтовой нарезки— 22° . Коэффициент трения полиметилметакрилата выше и составляет $0,40-0,60$, а оптимальный угол для него равен 17° . По общему мнению, наиболее приемлемым средним значением является угол, равный $17,7^\circ$.

При таком значении угла шаг нарезки равен диаметру, что соответствует конструкции червяка, широко распространенной в промышленных типах машин.

Степень сжатия. Иногда для объяснения особенностей процесса в качестве веского аргумента используют понятие степени сжатия. Степень сжатия—это отношение объема винтового канала в зоне загрузки к объему винтового канала в зоне выдавливания на длине в один шаг. Сжатие может быть достигнуто двумя способами: уменьшением шага нарезки в направлении к головке или уменьшением глубины винтового канала. Последний метод наиболее распространен, поскольку облегчает изготовление червяка и позволяет сконструировать червяк с достаточно глубоким каналом нарезки в зоне загрузки.

Наглядным обоснованием метода выбора степени сжатия может служить пример конкретного расчета, проведенного Дарнеллом¹¹.

1) Максимальная теоретическая производительность при перемещении твердого тела без сдвига вдвое выше, чем производительность, достигаемая при течении жидкости. Поэтому максимальная производительность дозирующей зоны составляет лишь половину от производительности зоны загрузки. Степень сжатия с учетом этого эффекта должна равняться $1/2$, или

$$C_1 = \frac{1}{2}$$

2) Насыпная масса твердого материала составляет половину от плотности расплава, или

$$C_2 = 2$$

3) Эффективность перемещения твердых частиц по сравнению с теоретической составляет 40%

$$C_3 = \frac{100}{40}$$

4) Обычные колебания подачи при загрузке твердыми частицами составляют $\pm 10\%$. Чтобы избежать возможного «голодания» дозирующей зоны, степень сжатия с учетом этого эффекта должна равняться:

$$C_4 = \frac{100}{80}$$

Общая степень сжатия, учитывающая влияние всех перечисленных факторов, выразится как

$$C = C_1 C_2 C_3 C_4 = \frac{1}{2} \times 2 \times \frac{100}{40} \times \frac{100}{80} = 3,1$$

Указанный метод расчета более логичен, чем ранее применяемый, согласно которому степень сжатия выбиралась равной отношению плотности расплава к насыпной массе твердого материала и плюс «еще немного».

Движение расплавленного полимера. Предположим, что цилиндр экструдера заполнен расплавленным полимером, и поместим в него твердый стержень. Если вращать стержень вокруг своей оси, то получится что-то похожее на большой ротационный вискозиметр. Если полимер смачивает поверхности стержня и цилиндра, то у поверхности цилиндра скорость равна нулю, а у поверхности стержня материал будет перемещаться со скоростью движения стержня. Между твердыми поверхностями лежат области некоторых промежуточных значений скорости. Течение полимера в осевом направлении отсутствует, если не считать перемещения под действием силы тяжести и упругих сил.

Предположим теперь, что на стержень нанесли спиральные витки. Тогда получится червяк, погруженный в расплавленный полимер. Если начать вращать червяк, то он будет вывинчиваться из полимера и цилиндра. Если червяк имеет правую винтовую нарезку как у обычных болтов и винтов, то при вращении червяка против часовой стрелки (если смотреть со стороны привода, сзади) червяк начнет перемещаться в направлении привода. Что же следует предпринять для того, чтобы полимер двигался вперед, к выходу из цилиндра? Необходимо со стороны привода установить упорный подшипник. С установкой подшипника червяк не сможет вывинчиваться и, следовательно, начнет действовать на полимер, выдавливая его из цилиндра.

Течение полимера не происходит строго в осевом направлении. Для наблюдателя, смотрящего с задней стороны машины, частицы потока двигаются влево по спирали.

Червяк, вращаясь в левую сторону, захватывает соседние слои полимера, а стенка цилиндра стремится задержать полимер. Поэтому витки червяка давят на материал, заставляя его двигаться вперед. В результате этого происходит движение влево по спирали с одновременным циркуляционным движением поперек винтового канала червяка. Такое движение по-

лимера можно непосредственно наблюдать через вентиляционное отверстие в экструдере с вакуумным отсосом.

Наиболее распространенный подход к рассмотрению работы экструдера состоит в обращении движения, т. е. червяк рассматривается как неподвижный, а цилиндр как вращающийся. Вращение цилиндра заставляет полимер одновременно совершать в канале как наступательное, так и циркуляционное движение. Циркуляционное движение материала, расположенного у поверхности цилиндра, направлено назад, а у поверхности червяка—вперед. Циркуляционное движение важно для процессов смешения и теплопередачи, но не влияет на производительность машины. Поток, направленный вперед по каналу, возникает вследствие существования продольного движения цилиндра относительно червяка и называется «вынужденным» потоком. Если противодавление, создаваемое головкой или клапаном, установленным на выходе из экструдера, отсутствует, то вынужденный поток определяет производительность. При постоянной глубине канала червяка и постоянной температуре расплава производительность или объемный расход упрощенно выражается следующим образом:

$$Q_D = AN$$

где Q_D —объемный расход, определяемый вынужденным потоком;

A —постоянная, зависящая от размеров экструдера;

N —скорость вращения червяка (число оборотов в единицу времени)

Это упрощенное уравнение показывает, что расход при свободном выходе и заданных размерах экструдера зависит только от скорости вращения червяка и не зависит от вязкости материала. Поэтому неньютоновское поведение расплава, т. е. изменение его вязкости со скоростью сдвига, не влияет на расход

Вынужденный поток полностью определяет расход лишь при свободном выходе, когда отсутствуют головка или клапан. Если же на выходе из экструдера установить головку с решеткой и пакетом сит или клапан, то на вынужденный поток накладывается поток под давлением, или противоток. Кроме того, с возникновением давления полимер начинает перемещаться в зазоре между червяком и цилиндром в обратном направлении. Если остановить червяк и насосом создать давление в головке, то полимер, находящийся в канале, потечет в обратном направлении, подчиняясь законам вязкого течения. Давление в экструдере возникает вследствие работы самой машины. Профиль

скоростей зависит от противотока, но возникновение давления приводит только к увеличению циркуляционного (или поперечного относительно канала) потока, и никакого течения материала назад не возникает. Производительность противотока выражается следующей формулой:

$$Q_P = \frac{B\Delta P}{\eta}$$

где Q_P —объемный расход;
 B —постоянная, зависящая от размеров экструдера;
 ΔP —перепад давления;
 η —вязкость полимера.

Так же как противоток, утечка материала через кольцевой зазор между гребнем нарезки червяка и внутренней поверхностью цилиндра зависит от давления в канале червяка и вязкости расплава.

Суммарный расход материала обусловлен взаимодействием утечки, противотока и вынужденного потока и может быть выражен следующим образом:

$$Q = Q_D - Q_P - Q_L$$

Поток утечки для высоковязких полимеров, а также в экструдерах с достаточно плотно пригнанными червяками невелик и может не учитываться. После подстановки в выражение для суммарного расхода значения каждого из членов получим следующую формулу:

$$Q = AN - \frac{B\Delta P}{\eta}$$

Это уравнение является уравнением прямой линии. При свободном выходе $\Delta P=0$ расход равен AN . С повышением давления расход уменьшается. Интенсивность снижения производительности определяется величиной B/η , что графически выражается в изменении наклона прямой линии. Зависимость Q от ΔP , показанная на рис. 27 и 28, является характеристикой червяка. В червяках с мелким винтовым каналом вынужденный поток мал, но и характеристика червяка весьма пологая. Червяки с глубоким каналом характеризуются повышенной производительностью и крутой характеристикой. Практически, это означает, что червяки с глубоким каналом более чувствительны к изменению давления, чем червяки с мелкой винтовой нарезкой. Это объясняется тем, что противоток изменяется как куб глубины канала, в то время как вынужденный поток связан с этой величиной линейно. С увеличением глубины канала

вынужденный поток возрастает, но одновременно значительно быстрее увеличивается поток под давлением. Все это справедливо для одной и той же скорости вращения червяка. Увеличение скорости вращения вызывает смещение характеристики червяка вверх, параллельно своему первоначальному положению, уменьшение—смещает ее вниз. Повышение температуры снижает вязкость, вызывая увеличение наклона характеристики и повышая чувствительность червяка к изменению давления.

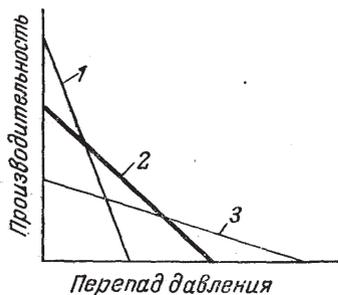


Рис. 27. Влияние глубины канала и охлаждения червяка на характеристику червяка:

1—характеристика червяка для глубокого канала; 2—характеристика червяка; 3—характеристика червяка для мелкого канала или для режима с охлаждением червяка.

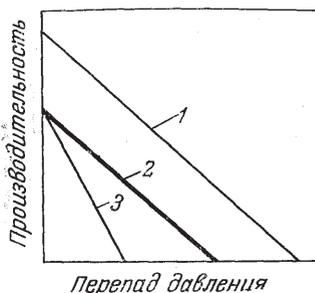


Рис. 28. Влияние скорости вращения червяка и температуры экструзии на характеристику червяка:

1—характеристика червяка при увеличении скорости вращения; 2—характеристика червяка; 3—характеристика червяка при повышении температуры.

Другой путь изменения характеристики червяка заключается в охлаждении водой внутренней его полости. Охлаждение червяка повышает вязкость соприкасающегося с ним расплава полимера и вызывает частичную задержку прилегающих к поверхности червяка слоев материала. Это уменьшает эффективную глубину канала и приводит к тому, что получается характеристика, соответствующая червяку с мелкой нарезкой. Остальной полимер подвергается более интенсивному сдвигу, что при определенных условиях может привести к повышению температуры за счет превращения механической энергии в тепло.

Установка пакета сит преследует три цели. Сита задерживают инородные включения, содержащиеся в полимере, увеличивают противоток, создавая условия для более интенсивного перемешивания полимера в канале червяка, и облегчают

переход от кругового движения полимера, создаваемого вращением червяка, к прямолинейному. Повышение давления при установке пакета сит не является столь же эффективным, как при установке клапана, поскольку в последнем случае существует возможность регулировки давления в процессе работы машины. Повышая давление, а следовательно, и интенсивность смещения, можно добиться значительного улучшения качества проработки экструдата. Регулировка давления позволяет также смещать зону расплавленного материала в сторону загрузочной воронки.

В последние годы сделаны большие успехи в области развития теории и практики экструзии полимеров, хотя основы для этого были заложены много лет назад. В 1868 г. Буссинеск⁷ вывел уравнение для потока, движущегося под давлением в прямоугольных каналах. Это уравнение является основой для расчета потока под давлением в канале червяка.

Роувел и Финлейсон²⁵ с 1922 по 1928 гг. опубликовали ряд работ, в которых привели уравнения, описывающие вынужденный поток и поток утечек применительно к экструдеру, ими было показано существование линейной зависимости между расходом и давлением. Наиболее крупным вкладом в теорию и практику экструзии полимеров являются работы, выполненные рядом исследователей, работавших на фирме «Дюпон». Эти работы, доложенные в 1952 г. на ежегодной конференции Американского химического общества, опубликованы под общим названием «Симпозиум по теории экструзии пластмасс». Та же группа исследователей усовершенствовала и развила ранее опубликованные работы и показала справедливость теории на практике⁹, что вызвало интерес к дальнейшему развитию работ в области экструзии. Они в значительной мере прояснили закономерности движения расплавленного полимера в экструдере.

В случае червяка с относительно мелким и широким винтовым каналом пристенными эффектами и кривизной канала обычно пренебрегают. Это упрощает вычисление производительности. При ширине канала червяка, в десять раз превышающей его глубину, ошибка от подобного упрощения составляет не более 6%.

Для червяков с глубокими каналами, которые применяются, например в экструдерах с зоной дегазации, отклонения истинной производительности от расчетной могут достигать значительной величины. Сквайрс²⁸ представил графически зависимости поправочных коэффициентов от отношения глубины к ширине канала и от кривизны канала. Использование этих

коэффициентов позволяет уточнять решения, полученные из упрощенных уравнений, при расчете глубоких червяков.

Одновременно с этим Сквайрс²⁸ рассмотрел условия работы червяка с частично заполненным каналом. В вакуумной зоне (зоне дегазации) канал глубже, чем в предшествующей зоне, и поэтому витки заполнены лишь частично. Материал находится у задней стенки канала, в промежутке же между материалом и передней стенкой образуется свободное пространство. По мере того как материал все более и более плотно заполняет канал, производительность, как и следует ожидать, возрастает. Однако как только канал заполнится и материал достигнет передней стенки, производительность резко уменьшается, что приводит к нестабильному режиму работы машины. Максимальная производительность соответствует почти целиком заполненному каналу. Если объем материала продолжает возрастать, что может произойти или в случае увеличения подачи материала из предшествующей зоны или при уменьшении количества материала, поступающего в зону выдавливания, то канал переполняется и производительность вакуумной зоны уменьшается. Это сразу же вызывает «голодание» зоны выдавливания, что приводит к уменьшению количества материала в вакуумной зоне и к увеличению ее производительности, продолжающемуся до тех пор, пока зона выдавливания не заполнится. Как только потребность в материале этой зоны будет удовлетворена, канал в вакуумной зоне вновь начнет заполняться и весь цикл повторится.

Помимо описанных явлений, на работу вакуумной зоны определенное влияние оказывает расширение полимера. Червяк с вакуумной зоной применяют в тех случаях, когда необходимо удалить из полимерной композиции летучие продукты (воздух, влага), так как полимер, попадая в вакуумную зону, расширяется за счет увеличения объема этих летучих компонентов. Глубина канала в вакуумной зоне должна быть достаточно большой, чтобы вместить разбухшую массу. Чтобы летучие продукты могли свободно попадать в отсасывающий патрубок, а также во избежание чрезмерного повышения давления, которое приводит к попаданию полимера в отсасывающий патрубок, необходимо, чтобы на всем протяжении вакуумной зоны канал был лишь частично заполнен полимером.

Моделирование экструдеров. Обычно изучение технологических характеристик нового полимера проводят на небольших лабораторных экструдерах. Как же использовать сведения, полученные на таком экструдере, для конструирования крупных экструзионных машин? Согласно одному из методов,

предложенному Карлеем и Мак-Келви, все размеры червяка умножают на некоторый коэффициент пропорциональности, в то время как скорость вращения червяка оставляют неизменной. При этом производительность и мощность должны увеличиваться как куб радиуса червяка. Они проверили свою теорию, сопоставив работу экструдеров с диаметрами червяков 50,8 и 508 мм. Согласно их расчету, при постоянной скорости вращения производительность и потребляемая мощность большого экструдера должны в 1000 раз превышать потребляемую мощность и производительность малого экструдера. Полученные результаты достаточно хорошо подтвердили это предположение. Одной из сложных проблем, возникающей при моделировании, является изменение удельной поверхности теплоотдачи: площадь поверхности цилиндра у экструдера малых размеров, отнесенная к его объему, больше, чем у экструдера большого размера. Это положение должно учитываться при моделировании.

Предложено большое количество различных теоретических и экспериментальных методов моделирования. Маддок сравнил четыре метода моделирования. Результаты его расчетов приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Различные методы моделирования

| Метод | Коэффициент пропорциональности | | | Расход при свободном выходе | Противопог | Коэффициент пропорциональности для эксплуатационных характеристик | | | Деформация сдвига (суммарная) | Развиваемое давление |
|-------|--------------------------------|----------------|---------------------------|-----------------------------|------------|---|--|-----------------|-------------------------------|----------------------|
| | диаметр червяка | глубина канала | скорость вращения червяка | | | производительность | продолжительность пребывания расплава в канале | скорость сдвига | | |
| 1 | 2 | 1 | 1 | 4 | 1 | 4 | 1 | 2 | 2 | 4 |
| 2 | 2 | 1 | 1/2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 |
| 3 | 2 | 2 | 1 | 8 | 8 | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4 | 2 | $\sqrt{2}$ | 1/2 | 4 | 2,8 | 4 | 1,4 | 1 | 1,4 | 1,4 |

В приводимом примере диаметр червяка увеличивается в два раза, а глубина канала и скорость вращения червяка умножаются на различные коэффициенты пропорциональности. В правой части таблицы показано, как различные ме-

тоды моделирования влияют на некоторые эксплуатационные характеристики:

Метод 1. Четырехкратное повышение производительности достигается увеличением диаметра червяка вдвое при постоянной глубине канала и скорости вращения. Скорость сдвига возрастает при этом в два раза. Увеличение скорости сдвига улучшает процесс смешения, но в то же время может привести к перегреву материала.

Метод 2. Двукратное повышение производительности достигается увеличением диаметра червяка вдвое при сохранении глубины канала и уменьшении в два раза скорости вращения червяка. Продолжительность пребывания материала в машине при этом удваивается. Несмотря на то, что скорость сдвига остается неизменной, увеличение продолжительности переработки материала вызывает повышение величины сдвиговых деформаций в два раза. Материал при этом может перегреваться.

Метод 3. Восьмикратное повышение производительности достигается увеличением в два раза диаметра и глубины канала червяка при постоянной скорости вращения. Продолжительность переработки материала, скорость сдвига и величина деформации сдвига остаются неизменными. Карлей и Мак-Келви в своих расчетах использовали именно этот метод. Недостатком этого метода, как указывал Маддок, является высокое значение расхода при свободном выходе и низкая величина развиваемого давления, что характерно для червяка, обладающего крутой характеристикой. Такой червяк весьма чувствителен к изменению давления.

Метод 4. Четырехкратное повышение производительности достигается увеличением диаметра червяка вдвое, умножением глубины канала на $\sqrt{2}$ и делением скорости вращения червяка на $\sqrt{2}$. Скорость сдвига остается неизменной, но продолжительность пребывания расплава в канале и деформации сдвига увеличиваются на 40%. Увеличение деформаций вызывает некоторое повышение температуры. Этот метод моделирования используется при конструировании большинства производственных машин. Один из путей снижения продолжительности пребывания материала в машине состоит в уменьшении длины червяка. Это относится и к методу 2, где продолжительность переработки удваивается.

Выбор метода моделирования зависит от того, для какой цели предназначен экструдер. При конструировании экструдеров, предназначенных для подготовки композиции, когда

чувствительность червяка к изменению давления не играет определяющей роли, применяют метод 3, который дает желаемую высокую производительность. Если хотят получить хорошее качество экструдата и при этом допускается некоторое повышение температуры, применяют методы, дающие высокое значение величины деформации сдвига. Следует отметить, что рассмотренная теория относится лишь к тем зонам червяка, в которых полимер находится в расплавленном состоянии. Моделирование зоны питания и пластицирующей зоны червяка требует специального обсуждения.

Экструзионные головки. Основная цель процесса экструзии заключается в том, чтобы с постоянной скоростью и при постоянной температуре подавать в головку гомогенный расплав полимера. В головке расплав формируется. Если хотят получить пруток, то головку выполняют в виде цилиндра. Когда требуется получить изделие в форме ленты, то нельзя просто сделать отверстие прямоугольного сечения, так как скорость сечения массы в центре прямоугольной щели окажется больше, чем по краям, и, следовательно, экструдат в центре будет толще. Существуют два пути исправления этого недостатка: первый заключается в том, что по краям щель расширяется, так что в поперечном сечении она имеет вид вогнутой линзы; второй путь состоит в увеличении длины оформляющей части головки в центре щели и уменьшении с краев. Наиболее распространен на практике второй путь. При течении ньютоновской жидкости расход изменяется прямо пропорционально кубу высоты щели и обратно пропорционально длине оформляющей части. Поэтому на расходе значительно сильнее сказывается изменение высоты щели, чем длины оформляющей части. При течении жидкости через круглое отверстие расход изменяется прямо пропорционально четвертой степени диаметра капилляра и обратно пропорционально его длине. Следовательно, расход жидкости в этом случае гораздо резче зависит от изменения диаметра, чем от изменения длины.

Если щель очень широкая, такая как в листовальной или пленочной головках, то краевыми эффектами пренебрегают, поскольку кромки листов и пленок все равно обрезают. Кольцевые головки для изготовления пленки методом раздува или для формования тонкостенных труб рассчитывают так же, как и щелевые. Если же толщина стенок в таких изделиях сравнима с диаметром, то для расчета должны быть использованы формулы, выведенные для течения по кольцевым каналам⁸. Головки для производства различных профильных изделий, например облицовочных уголков, можно рассчитывать, как

щелевые. Кабельные головки следует отнести к кольцевым, у которых место стационарного сердечника занял подвижный провод, способствующий течению расплава.

Величину калибрующего зазора головок можно регулировать. В пленочных головках регулируемые губки позволяют контролировать толщину пленки. В трубной головке подвижной деталью является дорн, что позволяет отцентровывать трубу в процессе экструзии. Толщину пленок, труб, прутков и листов можно регулировать за счет вытяжки экструдата. Чрезмерная вытяжка вызывает ориентацию в изделиях, что может быть желательно или нежелательно. Ориентация увеличивает прочность в направлении вытяжки, но иногда одновременно снижает прочность в поперечном направлении. Когда желательна минимальная ориентация, поперечные размеры оформляющей части головки выполняют меньше соответствующих размеров изделия.

По выходе из головки в результате упругого восстановления экструдат расширяется, или «разбухает». Поэтому вытяжка зависит не только от поперечных размеров головки, но и от величины разбухания. Увеличение длины оформляющей части, снижение скорости экструзии и повышение температуры расплава снижают относительное разбухание экструдата.

ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Хорошо всем знакомым впрыскивающим устройством является обычный медицинский шприц. Давайте рассмотрим работу этого устройства, оставив на время литьевую машину.

В первую очередь нам нужна форма, разделенная на две половины. Для этой цели вполне подойдет разделенная на две половины и очищенная от содержимого скорлупа грецкого ореха. Просверлим в одной из половинок небольшое отверстие, размеры которого достаточны лишь для введения иглы шприца.

Затем заправим шприц воском и нагреем его корпус (цилиндр), чтобы воск расплавился. Желательно также слегка подогреть иглу, так как воск при соприкосновении с холодным металлом может затвердеть. Соединим вместе обе половины скорлупы (формы), поместим иглу (сопло) в отверстие и, как это обычно делают при уколах, надавим большим пальцем на поршень (плунжер). Расплавленный воск под давлением поршня через иглу устремится в форму, где затвердеет, так как тепло будет отводиться сравнительно холодными стенками формы. Откроем форму и извлечем сформованное изделие.

Поскольку наша форма имеет относительно грубую поверхность, могут возникнуть некоторые трудности при получении точной копии внутренней полости формы. Если не учитывать последнего обстоятельства, то можно считать, что мы показали, как работает обычная литейная машина.

В промышленных литейных машинах (рис. 29) поршень должен развивать усилие в несколько тонн, поскольку расплавленный или полурасплавленный полимер создает большое сопротивление течению, а также в связи с необходимостью создания высоких скоростей продавливания полимера через различные каналы. Цилиндр и сопло должны иметь толстые стенки, поскольку рабочее давление в них очень велико. На цилиндре располагаются нагреватели, обеспечивающие нагрев полимера и поддержание заданной температуры.

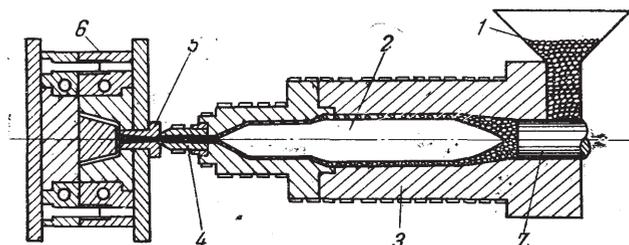


Рис. 29. Литейная машина поршневого типа:

1—загрузочная воронка; 2—торпеда; 3—цилиндр; 4—сопло; 5—литник;
6—литейная форма; 7—плунжер.

Стенки литейной формы должны быть достаточно толстыми, чтобы противостоять высокому внутреннему давлению и обеспечить возможность размещения в них каналов для водяного охлаждения. Подобно тому как прикладывают некоторое усилие, чтобы удержать вместе обе половины скорлупы грецкого ореха, приходится создавать огромные усилия для запаривания формы.

Скорлупа грецкого ореха—это одногнездная литейная форма. В многогнездных формах для подвода полимера к различным впускам (входам), в оформляющие полости применяют систему разводящих каналов. Разводящие каналы собираются в большой канал или литник, который в период заполнения формы соединяется с соплом.

Цилиндр. Вернемся вновь к цилиндру и поршню. Гранулы, продвинутое поршнем в цилиндр, сжимаются и с усилием дают на горячие стенки. Первыми расплавляются гранулы, расположенные у самой стенки цилиндра. Тепло медленно

(так как полимеры обладают плохой теплопроводностью) распространяется в материале. Под действием тепла весь объем гранул постепенно превращается в компактную размягченную массу. В центре этой массы вязкость очень высока, тогда как у стенок цилиндра, где полимер нагрет до более высокой температуры, вязкость относительно мала. Следовательно, движение массы напоминает скольжение пробки, окруженной жидким слоем, который образуется у стенок цилиндра.

Для ускорения прогрева полимера в цилиндре устанавливают торпеду. Материал, проходя через узкий кольцевой зазор между торпедой и стенками цилиндра, нагревается быстрее. В добавление к этому торпеда тоже может обогреться. В удачно сконструированной и правильно эксплуатируемой машине расплав выходит из сопла с требуемой температурой и текучестью.

Для перемещения в цилиндре холодного и неутрамбованного материала требуется незначительная сила, поскольку между гранулами и стенкой возникают небольшие силы трения. С увеличением температуры трение между пластмассой и металлом незначительно снижается, вплоть до температуры несколько меньшей, чем температура размягчения полимера. Если трение пластмассы по пластмассе велико, то для его уменьшения в композицию добавляют смазку. Добавление в полистирол 0,02 части смазки на 100 частей полимера значительно снижает трение в материале. Дальнейшее повышение содержания смазки лишь слегка снижает трение, но вызывает появление полос в формуемом изделии. Однородность гранул по размеру способствует удалению воздуха за счет предварительной подпрессовки материала.

После того как гранулы размягчатся и уплотнятся, усилие, необходимое для перемещения массы материала, резко возрастает. Это связано и с тем, что материал, расположенный у стенок цилиндра, подплавляется и поэтому резко возрастает коэффициент трения. Дальнейшее нагревание уменьшает вязкость материала. В этой области плавления полимера возникает наибольший перепад давлений, составляющий около 80% от общего перепада давления. Тепло трения, выделяемое за счет механической работы поршня, может достигать 30% от общего количества тепла, подводимого к полимеру. Однако это тепло выделяется в основном у стенок цилиндра, тогда как в большей мере оно необходимо вдали от стенок—в центре полимерной массы.

Разделители расплава. Гранулы, расположенные у стенок цилиндра, быстро расплавляются и в дальнейшем препятст-

вуют распространению тепла в массу материала. Если уже расплавленный полимер отделить от остальной массы материала, то новые порции ненагретых гранул смогут войти в соприкосновение с горячей поверхностью и быстро расплавиться. На практике для решения этой задачи используют разделитель расплава¹⁸, или полилайнер⁴. Мак-Кефери и Мак-Ки образно описали действие разделителя расплава, сравнив плавление полимера в литьевой машине с плавлением кубиков льда, положенных в корыто. Если корыто расположено горизонтально, кубики льда окажутся окруженными изолирующим слоем воды. Но стоит лишь наклонить корыто, как вода вытечет, а кубики осядут на дно корыта и будут плавиться быстрее.

Разделитель расплава представляет собой перфорированную гильзу, установленную в цилиндре. Гильза действует подобно сите, пропуская через отверстия расплавленный полимер и задерживая гранулы до тех пор, пока они не расплавятся. С внешней стороны на разделителе установлены ребра, благодаря которым улучшаются условия теплопередачи от стенок цилиндра. Течение расплава к соплу происходит в каналах между ребрами.

Литье под давлением с червячной пластикацией. Существуют различные устройства, способствующие увеличению объема расплава в литьевых машинах. Наиболее распространенным из них является предпластикатор,⁴ представляющий собой вспомогательный литьевой цилиндр, из которого расплав передавливается в главный цилиндр. Применение других устройств основано на более высокой, по сравнению с литьевой машиной, пластикационной способности червячного экструдера³. Экструдеры используют в качестве предпластикаторов для питания расплавом машин поршневого типа. Литьевая машина может быть сконструирована и в виде экструдера, расплав которого поступает непосредственно в сопло. При этом экструзия, так же как и само литье под давлением, оказывается периодическим процессом. По одной схеме в промежутке между двумя впрысками червяк останавливают, по другой для прерывания процесса используют клапан. Применение многогнездных форм уменьшает интервал между впрысками, что позволяет улучшить использование высокой пластикационной способности экструдера.

Литьевые машины с возвратно-поступательным движением червяка, получившие развитие в последние годы, обладают высокой пластикационной способностью червячного экструдера и могут развивать большие давления и высокие скорости заполнения, присущие литьевым машинам поршневого типа¹⁶.

В этих машинах червяк, помимо своих основных функций, выполняет роль поршня. Вращающимся червяком гранулы подаются вперед и по мере плавления нагнетаются в переднюю часть цилиндра. На этой стадии, очевидно, работа машины протекает так же, как и работа экструдера.

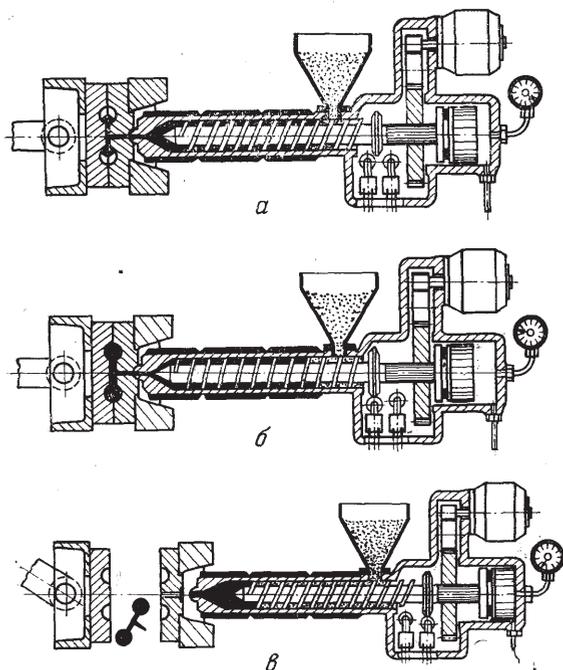


Рис. 30. Литьевая машина с червячной пластикацией:
а—перемещающийся вперед червяк заполняет форму; *б*—выдержка под давлением; *в*—червяк отводится назад, форма раскрывается.

Когда давление в пространстве между червяком и соплом возрастает, червяк отходит назад, продолжая вращаться и заполняя материалом пространство перед собой. После накопления определенного количества материала, движение червяка прекращается. Если теперь форма готова к заполнению, то червяк быстро подается вперед и, действуя как поршень, заполняет форму расплавом. После затвердевания расплава в зоне впуска, что исключает возможность вытекания материала из формы, червяк вновь начинает вращаться и перемещается назад, т. е. цикл повторяется (рис. 30, *а*, *б*, *в*).

Этот метод литья обладает рядом преимуществ. В обычной поршневой машине в центре массы в зоне плавления создается пробка из нерасплавленных гранул. Поскольку расплав, образующийся в промежутке между стенкой цилиндра и этой пробкой, обладает плохой теплопроводностью, приходится поддерживать на поверхности цилиндра повышенные температуры. Червяк же непрерывно счищает расплавившиеся гранулы с поверхности цилиндра и одновременно приводит в соприкосновение с ней новые порции материала. Кроме того, в обычных литьевых машинах наличие торпеды на пути движения расплава вызывает увеличение потерь давления. В червяке винтовая нарезка давит на материал по мере продвижения его вдоль цилиндра, вызывая циркуляционное движение в канале червяка и способствуя тем самым лучшему смешению материала. В поршневых машинах поршень давит на расплавленный материал через слой полурасплавленных гранул, тогда как в машинах с червячной пластикацией в период впрыска червяк давит непосредственно на расплавленную массу. С применением червяка уменьшается продолжительность пребывания материала в машине, что очень важно для материалов, чувствительных к перегреву (например, для поливинилхлорида). К сказанному следует добавить, что эффективность работы пластицирующего устройства и производительность этих машин выше, чем обычных литьевых машин. Дальнейшие усовершенствования несомненно пойдут по пути увеличения скоростей и размеров литьевых машин.

Сопла. Установка сопла в конце цилиндра связана с тем, что, во-первых, необходимо резко сузить канал для предотвращения вытекания расплавленного полимера из цилиндра в тот период, когда форма разомкнута, и, во-вторых, соединить цилиндр и литник. Поскольку диаметр сопла намного меньше диаметра цилиндра, в сопле возникают высокие скорости сдвига, способствующие успешному смешению расплава.

Простейшее сопло—это небольшое отверстие, просверленное в пробке, закрывающей выход из цилиндра. Но при использовании такого сопла происходят значительные потери давления, правда, уменьшающиеся до некоторой степени за счет устройства конусного перехода от большего к меньшему диаметру. Можно сконструировать сопло так, чтобы оно почти на всей своей длине имело увеличенный диаметр, за исключением самого выхода, где на коротком участке диаметр резко уменьшается.

Кристаллизующиеся полимеры обладают резко выраженной температурой плавления, поэтому они вытекают из сопла,

если оно перегрето, или затвердевает в нем, если оно недостаточно нагрето. На практике в таких случаях устанавливают сопла с обратным конусом. Такие сопла имеют отверстие с постепенно увеличивающимся к выходу диаметром, что облегчает удаление застывшего материала.

Иногда для предотвращения вытекания материала из формы применяют сопла с обратным шаровым клапаном. Это дает возможность отвести поршень прежде, чем материал застынет во впусках и каналах. При заполнении формы материал обтекает шарик; любое обратное течение материала вызывает автоматическое перекрывание отверстия сопла.

Клапан, установленный в сопле, может перекрывать поток в любой необходимый момент для литья. Клапаны используют также для предотвращения вытекания легкотекучих полимеров в период червячной пластикации или при предварительном сжатии материала. В обычной литьевой машине поршень, перемещаясь вперед, подает гранулы в нагретые зоны цилиндра и одновременно производит заполнение формы расплавленным материалом. Однако необходимо некоторое время, прежде чем гранулы уплотнятся и в цилиндре создается максимальное давление. С этой целью сопло перекрывают клапаном. Поршень начинает двигаться вперед и в расплавленном материале развивается давление.

Если форма готова к заполнению, то клапан открывается и за счет высокого давления в цилиндре форма быстро заполняется материалом. Следует учитывать еще одну особенность литьевой машины, а именно: наличие дополнительного хода поршня и возможность подачи гранул в цилиндр после уплотнения первоначальной порции материала. Эта особенность позволяет отливать на небольшой машине сравнительно крупные изделия, поскольку за один цикл в форму поступает большое количество материала.

В литьевой машине поршневого типа смешение материала происходит недостаточно эффективно, что ухудшает его однородность и равномерное распределение в нем красителей. Поэтому применяют различные устройства, повышающие эффективность смешения. Наибольшее распространение получили различные конструкции сопел. Уменьшение диаметра сопла с последующим его расширением обеспечивает высокую скорость сдвига в самом узком месте и смешение потока при расширении. Другой метод заключается в том, что в сопло устанавливают одну или несколько решеток^{10, 14, 24}. Решетки представляют собой диски с просверленными в них отверстиями, наподобие тех, какие применяют в экструдере для крепления

пакета сит. Одним из наиболее удачных решений является установка в сопле (рис. 31) вставки с внутренней сферой¹⁰. Эта вставка представляет собой полулю сферу, располагаемую на входе в обычное сопло. В стенках сферы параллельно оси сопла просверлены небольшие отверстия.

Чтобы лучше представить работу этого устройства, проследим прохождение через него полимера. Расплав, выйдя из нагретого цилиндра, проходит через первый насадок, диаметр

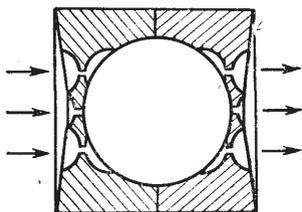


Рис. 31. Смесительное сопло.

отверстия в котором составляет от 0,75 до 1,25 мм. Здесь скорости сдвига достигают очень высоких значений. По выходе из насадка расплав поступает в сферическую полость и затем попадает во второй насадок, подобный первому. После вторичного действия высоких скоростей сдвига полимер поступает в относительно широкий канал самого сопла. Такое устройство позволяет отли-

вать изделия из порошкообразного полипропилена и полиэтилена высокой плотности—материалов, которые обычно перерабатывают с большим трудом.

Литьевые формы. Выше мы рассказали о том, что полимер может расплавляться, течь, заполнять форму, охлаждаться в ней и превращаться в полезное изделие. Расплавленный полимер под действием высокого давления выходит из сопла и, пройдя через литник, распределительные каналы и впуски, попадает наконец в форму. Течение материала через литник, распределительные каналы можно легко себе представить, поскольку эти каналы в поперечном сечении имеют обычно правильную геометрическую форму. Литьевая форма может иметь и неправильную геометрическую форму, поэтому течение материала в такой форме представить себе более трудно.

Изучая отдельные линии потока с помощью слегка подкрашенных или просто инородных частиц, введенных в полимер, можно получить удовлетворительную модель течения полимера в форме.

Эти линии тока образуются при движении материала до того, как произойдет его затвердение. В 1950 году на ежегодной конференции Реологического общества Джилмор и Спенсер¹⁷ показали очень интересный кинофильм, заснятый через прозрачные стенки формы, представляющей собой диск со впус-

ком, расположенным сбоку. При заполнении формы образуется веерообразный поток по всему сечению диска. После заполнения формы наблюдается обратное вытекание некоторого количества материала через впуск. Если в центре диска установлен знак, то веерообразный поток раздваивается и обтекает его и затем вновь смыкается. При высокой скорости литья полимер вместо плавного веерообразного фронта вытекает сильной струей. При медленном заполнении формы полимер, достигший противоположной стенки, быстро охлаждается и сужает сечение потока, препятствуя движению материала. Этот недостаток устраняется при быстром заполнении формы. Когда веерообразный фронт потока, обтекая знак, смыкается за ним, текучесть полимера должна быть достаточной для того, чтобы произошла «сварка» потоков. Если «сварка» некачественная, то линия соединения потоков оказывается слабым местом детали. Если же поток, разделенный знаком, обтекает его на большой скорости, то при соединении потока позади знака в расплаве могут образовываться воздушные раковины. В струе, втекающей в форму на высокой скорости, могут возникнуть разрывы, оставляющие заметные следы на поверхности изделия. Веерообразное течение способствует более равномерному распределению материала в форме.

Часто в одной и той же форме необходимо заполнить несколько полостей. В этом случае желательно, чтобы давление в каждой полости было бы одинаковым. Если это условие не соблюдается, то образуются некачественные изделия, в частности может иметь место недолив материала. Недостаточное заполнение полостей, отдаленных от впуска может происходить в трех случаях: 1) в результате потерь давления в подводящих каналах; 2) при охлаждении полимера по мере течения в форме и, как следствие этого, при повышении вязкости и увеличении потерь давления; 3) вследствие повышения вязкости при снижении скорости сдвига. В отдаленных полостях скорость потока меньше из-за потерь напора в более близких ко входу полостях.

Наиболее удачное решение проблемы равномерного заполнения сложных форм состоит в увеличении размеров разводящего канала настолько, чтобы потери давления в нем были меньше, чем во впусках²³. Другое возможное решение—сужение впусков в близлежащих и расширение их в отдаленных полостях. Однако последний способ предусматривает необходимость проведения большого количества опытов и может оказаться менее эффективным, чем способ, предусматривающий увеличение размеров разводящего канала.

При конструировании формы следует учитывать также необходимость удаления сжимаемого полимером воздуха через отводящий канал. Присутствие воздуха может вызвать пригорание полимера к поверхности формы, а иногда приводит к образованию в какой-нибудь части изделия воздушной раковины. Эту трудность можно преодолеть, если на поверхности стыка полуформ проделать канал, лучше всего алмазным инструментом.

Для разных полимеров требуются различные по размеру каналы и впуски. При изготовлении щетки для волос из полиметилметакрилата каналы и впуски должны быть очень широкими, ввиду высокой вязкости расплава. С другой стороны, расплав полипропилена, обладающий низкой вязкостью, может легко протекать через узкие отверстия и поэтому размеры впусков могут быть небольшими.

Расположение впусков может оказывать значительное влияние на физические свойства формуемых изделий. Для большинства полимеров характерна повышенная ударная прочность в направлении, перпендикулярном потоку. Правильно выбранная направление потока при заполнении формы, можно добиться существенного улучшения свойств отливок. Характерным примером могут служить условия формования дверной петли из полипропилена. Если поток в сужении петли направлен перпендикулярно ее оси, то последняя может выдерживать несколько миллионов перегибов. Если же течение в форме организовать по оси петли, то изделие разрушится уже после нескольких перегибов.

Когда отливают изделие относительно большого размера или изделие с различными размерами поперечного сечения, то скорость охлаждения отдельных частей его может быть не одинаковой. Наиболее сильно влияние скорости охлаждения сказывается при переработке кристаллизующихся полимеров, когда различия в условиях охлаждения вызывают резкие колебания ударной прочности. Создание однородных температурных условий за счет правильного расположения охлаждающих каналов или подбора металлов с различной теплопроводностью может обеспечить одинаковую ударную прочность всего изделия¹⁵.

Полимеры, применяемые для литья под давлением. Хорошо известно, что различные полимеры в литьевой машине ведут себя по-разному. Это связано с различиями природы полимеров, т. е. с размерами, типом и конфигурацией молекул. Сравнения свойств полимеров и оценка их влияния на условия формования приведены в статье Штауба²⁹.

Термический к. п. д. определяется⁵ как отношение действительного изменения температуры материала к тому изменению, какое произошло, если бы его температура достигла температуры стенок цилиндра.

В соответствии с этим определением коэффициент полезного действия, равный 100%, соответствует полимеру, температура которого сравнивалась с температурой цилиндра. Поскольку в приведенном определении не учитываются тепловыделения за счет трения, термический к. п. д. может превышать 100%.

Штауб, работая на 227-граммовой литейной машине с температурой цилиндра 205 °С, замерил производительность, достигаемую при переработке различных полимеров:

| | Производительность при термическом к. п. д., равном 90%, кг/ч |
|--|--|
| Полистирол (общего назначения) | 63,3 |
| Полистирол (ударопрочный) | 64,8 |
| Полиэтилен (плотность 0,92, индекс расплава 1,7) | 31,7 |
| Полиэтилен (плотность 0,96, индекс расплава 3,5) | 29,4 |

Из приведенных данных видно, что при одном и том же термическом к. п. д. производительность по полистиролу более чем в два раза превышает производительность по полиэтилену. Одним из факторов, который может обуславливать такие различия в производительности является температуропроводность.

Температуропроводность—это отношение теплопроводности к теплоемкости. Чем выше теплопроводность, тем быстрее происходит передача тепла в материале, а чем ниже удельная теплоемкость, тем меньше требуется тепла для повышения температуры. Материалы, обладающие высокой теплопроводностью и низкой удельной теплоемкостью, имеют высокие значения температуропроводности и, следовательно, быстро нагреваются. Ниже приведены величины коэффициентов температуропроводности для некоторых материалов:

| | Температуропроводность, м ² /ч |
|--|--|
| Полистирол (общего назначения) | 0,467 · 10 ⁻³ |
| Полистирол (ударопрочный) | 0,345 · 10 ⁻³ |
| Полиэтилен (плотность 0,92, индекс расплава 1,7) | 0,418 · 10 ⁻³ |

Если бы температуропроводность была единственным фактором, влияющим на производительность, то при переработке полистирола общего назначения производительность была бы несколько выше, чем при переработке полиэтилена и значительно выше, чем при переработке ударопрочного полистирола. Однако существенным фактором при этом является также и вязкость.

Термический к. п. д., упоминаемый выше, учитывает лишь то тепло, которое передается материалу от стенок цилиндра. Но это еще не полное количество тепла, получаемое полимером.

Некоторое количество тепла возникает в материале за счет трения. Это количество находится в прямой зависимости от вязкости. Поскольку в расплавленном состоянии ударопрочный полистирол более вязок, чем полистирол общего назначения, то следует ожидать, что при течении ударопрочного полистирола выделяется большое количество тепла. Это, по-видимому, объясняет различие между двумя типами полистиролов, но не дает объяснения существенным различиям между полистиролом и полиэтиленом.

Анализ реологических данных, собранных Вестовером³¹, показывает, что при одной и той же температуре вязкость полиэтилена выше, чем полистирола. Это означает, что производительность по полиэтилену и полистиролу должна быть приблизительно одинаковой, если она зависит только от температуропроводности и вязкости. Однако примем во внимание еще одно соображение.

Третьим фактором, влияющим на производительность, является теплота, затрачиваемая на плавление полиэтилена. Величина температуропроводности полиэтилена была определена при высокой температуре и при этом не учитывалась теплота плавления. Полиэтилен более кристалличен, чем полистирол, и требует поэтому больше тепла для плавления, а при затвердевании—более интенсивного охлаждения для образования кристаллов. Относительное количество тепла, отводимое от различных полимеров при охлаждении с 260 до 65 °С, составляет:

| | Количество отводимого тепла, ккал/кг |
|--|---|
| Полистирол (общего назначения) | 94,5 |
| Полистирол (ударопрочный) | 94,5 |
| Полиэтилен (плотность 0,92) | 147 |
| Полиэтилен (плотность 0,96) | 155 |

Количество тепла, отводимое при охлаждении полимера от 260 до 65 °С, эквивалентно теплу, которое затрачивается при нагревании того же полимера от 65 до 260 °С. Поскольку нижний предел температуры (65 °С) ниже температуры или области плавления рассматриваемых полимеров, то очевидно, что приводимые данные учитывают теплоту плавления. Сравнивая количества теплоты, выделяемые при нагревании полиэтилена и полистирола, легко заметить, что именно в этом кроется причина снижения производительности полиэтилена при одном и том же термическом к. п. д.

Конечно, данные по производительности приведены выше лишь для сравнения. В производственных условиях для получения требуемой скорости формования при работе на материале с низким значением термического к. п. д. повышают температуру.

Очень важно знать количество тепла, отводимого от полимера при охлаждении изделия. Очевидно, полиэтилен по сравнению с полистиролом следует охлаждать более интенсивно, так как от полиэтилена приходится отводить тепло, затраченное на плавление кристаллов. С другой стороны, кристаллизующиеся полимеры обладают более четковыраженной точкой плавления и поэтому могут извлекаться из формы, не деформируясь, при более высокой температуре, чем аморфные полимеры.

Усадка полимеров. Когда конструктор проектирует форму для изготовления такого изделия как расческа, нет большой необходимости в точном соблюдении размеров, поскольку расческа употребляется сама по себе и не должна устанавливаться в какую-либо другую деталь. Однако при изготовлении пластмассовой крышки получение точных размеров очень важно, так как крышка должна плотно закрывать коробку. Поскольку все полимеры при охлаждении усаживаются, размеры формы делают несколько большими, чем требуемые размеры изделия.

В табл. 4 приведены данные о величинах относительных объемов и усадки некоторых полимеров²⁹.

Под относительным объемом понимают отношение объема определенного количества полимера при температуре 204 °С к объему того же количества полимера при комнатной температуре. Например, объем полистирола при температуре 204 °С на 11% больше, чем при комнатной температуре.

Измерение объема проводят обычно при атмосферном давлении после выдерживания материала в течение длительного промежутка времени для того, чтобы в нем в какой-то степени

**Относительный объем
и усадка некоторых полимеров**

| Полимер | Относительный объем | Усадка (расчет) % | Усадка (эксперимент) % |
|---------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Полистирол (общего назначения) . . . | 1,11 | 3,8 | 0,2—0,6 |
| Полистирол (ударопрочный) | 1,11 | 3,8 | 0,2—0,8 |
| Полиэтилен (плотность 0,92) | 1,22 | 7,0 | 1,5—3,0 |
| Полиэтилен (плотность 0,96) | 1,27 | 8,3 | 2,0—5,0 |

установилось равновесие. Данные, приведенные во второй колонке таблицы, получают, извлекая кубический корень из величин относительных объемов и переводя соответствующие данные в проценты. Приведенные данные показывают, что линейная усадка полистирола при охлаждении с 204 °С должна составлять 3,8%.

Цифры в третьей колонке представляют собой величины усадок, реально встречающихся при литье. Оказывается, что усадки, определенные экспериментально, значительно ниже, чем рассчитанные по изменению объема. Эти различия объясняются сжатием полимера в форме, в которой действовали высокие давления. Различия между расчетными и экспериментальными значениями усадок наиболее резко проявляются в случае полистирола, который обладает и наибольшей сжимаемостью.

Другим, хотя и менее существенным фактором, является способность формы расширяться под действием температуры и внутреннего давления. Наиболее важным фактором является подпрессовка материала в форме по мере охлаждения давлением, развиваемым плунжером. Такая подпрессовка, или сжатие, способствует уменьшению различий в объемах материала при температуре литья и при комнатной температуре. Повышенная усадка полиэтилена связана с кристаллическостью этого полимера. При замерзании происходит наибольшее изменение объема, вследствие уплотнения молекул, образующих кристалл.

Ориентация. Течение полимера в форме сопровождается ориентацией структурных единиц потока в направлении течения. При быстром охлаждении ориентация сохраняется, что заметно влияет на физические свойства формуемого изделия.

Ниже показано влияние ориентации на ударную прочность по Изоду²⁹:

| | Вдоль потока | Поперек потока |
|-----------------------------|-----------------|-------------------|
| Полистирол | 1,95 | 1,21 |
| Полиэтилен (плотность 0,96) | 1,57 | 4,85 |
| Поликарбонат | 106,0 | 97,0 |

Ориентация оказывает значительное влияние на ударную прочность полистирола. Для полиэтилена высокой плотности это влияние проявляется еще сильнее. Снижение ударной прочности в поперечном потоке направлении характерно для большинства полимеров и должно учитываться при конструировании форм с тем, чтобы изделие «работало» в направлении, совпадающем с направлением потока.

Поликарбонат, по-видимому, является исключением, поскольку у него наблюдаются лишь незначительные отличия в свойствах, связанные с ориентацией.

Различия физических характеристик при ориентации должно быть учтено при выборе типа машины и конструкции формы для переработки данного полимера. Теплофизические свойства полимера оказывают влияние на количество подводимого и отводимого тепла, усадка определяет размеры формы, а явление ориентации указывает на места, где желательно располагать впуски.

Диаграммы формования. Часто необходимо разобраться в эксплуатационных свойствах того или иного полимера. Такая оценка может быть сделана при разработке нового полимера или при выборе полимера для изготовления конкретного изделия. Методика получения такой оценки была предложена Симьеном²⁸ в виде диаграммы формования. Диаграмма формования—это схема, по которой можно выбирать допустимые режимы формования, причем на этой схеме должны четко указываться границы режимов, придерживаясь которых можно получать качественные изделия. В целях решения практических задач применяют формы, предназначенные для изготовления изделий промышленного назначения. Прежде всего необходимо, чтобы пластицирующая способность машины превышала объем впрыска. Цикл формования и температуру формы поддерживают постоянными в разумных пределах, изменяя лишь давление и температуру цилиндра. Если произвести впрыск при низкой температуре и низком давлении, то произойдет недолив материала, так как расплав при этих условиях будет обладать слишком высокой вязкостью, чтобы заполнить

форму при низком давлении. Если же впрыск будет полным, то снижают давление настолько, чтобы получить недолив материала в форме. Затем при постоянной температуре цилиндра начинают повышать давление до тех пор, пока форма не заполнится целиком. Таким образом на одной из границ диаграммы получают первую точку при наиболее низкой температуре (рис. 32).

Не меняя температуру, повышают давление до тех пор, пока полимер не начнет затекать в промежуток между уплотняющими поверхностями формы, образуя грат. Иногда прилипание изделия к форме происходит раньше, чем образование грата, но любое из этих явлений определяет верхнюю точку на диаграмме формования при данной температуре. Затем немного повышают температуру, и все повторяется сначала. Так определяют последующие точки на границах диаграммы. Постепенно повышая температуру, достигают некоторого предела, выше которого проводить переработку данного полимера нельзя.

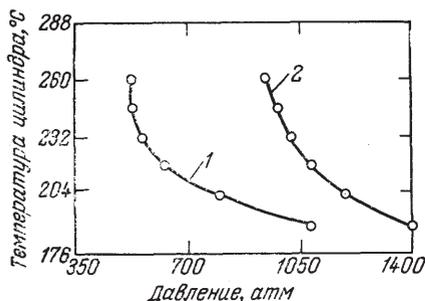


Рис. 32. Диаграмма формования:
1—граница неполного впрыска; 2—граница заполнения.

В результате получатся два ряда точек, соответствующих крайним случаям: минимальному и максимальному давлениям литья.

Соединив соответствующие точки, получают границы диаграммы формования. Область, заключенная между этими границами (см. рис. 32), является областью допустимых режимов формования. При любых значениях давления и температуры, лежащих в пределах этой области, можно проводить успешное формование. Чем шире эта область, тем шире допустимый диапазон режимов переработки данного полимера. В то же время изделия могут проверяться на наличие в них таких дефектов, как пузыри, «серебряные» полосы, раковины и трещины. Эти дефекты могут быть отмечены на диаграмме формования при соответствующей температуре и давлении. Если режимы переработки, при которых появляются эти дефекты, располагаются в определенных областях диаграммы, то они могут явиться дополнительным ограничением при выборе условий формования. Например, образование пузырей может происходить правее левой границы диаграммы. В этом случае необходимо увеличить

давление настолько, чтобы удержать газ растворенным в полимерной массе. Лучшим решением, конечно, является удаление газа в начальных стадиях литья.

Диаграмма формования является полезным руководством, но необходимо помнить, что она получена лишь при одном значении продолжительности цикла и при одной температуре формы. Влияние этих параметров процесса литья будет рассмотрено ниже, в разделе, посвященном выбору минимальной продолжительности цикла.

Минимальная продолжительность цикла. Для того чтобы снизить стоимость выпускаемой продукции, необходимо по возможности сократить продолжительность цикла литья при сохранении удовлетворительного качества изделия. Сведения, полученные из диаграммы формования, являются хотя и ценным, но лишь отправным пунктом для выбора условий литья, соответствующих минимальной продолжительности цикла.

Согласно одной из методик, выбор продолжительности цикла начинают с получения диаграммы формования при заданной температуре цилиндра и формы. Затем уменьшают продолжительность пребывания плунжера в крайнем переднем положении, оставляя постоянной продолжительность раскрытия формы. Одновременно увеличивают продолжительность пребывания формы в закрытом положении. Минимальное время пребывания плунжера в крайнем переднем положении устанавливается по появлению некачественных изделий. Затем уменьшают продолжительность пребывания формы в закрытом положении до появления брака. Таким образом устанавливают минимально допустимую продолжительность цикла литья при заданной температуре цилиндра и формы. Аналогичные эксперименты выполняют при нескольких значениях температур формы до тех пор, пока не получают оптимальных условий литья.

Осталось изучить один из наиболее широко регулируемых параметров, а именно: температуру цилиндра. Точно так же как при определении диаграммы формования, постепенно повышают температуру цилиндра, пока не достигнут температуры, предельно допустимой для данного материала. При каждой выбранной температуре цилиндра определяют минимально допустимую продолжительность цикла.

При некоторых температурах минимальной продолжительности цикла может соответствовать целая серия условий. На рис. 33 показана зависимость минимальных продолжительностей цикла от температуры цилиндра. Нижняя линия на рис. 31 соответствует границе неполного впрыска, а верхняя—

линии термической стабильности материала. Область, заключенная между линиями, определяет приемлемые условия формования. Крайняя левая точка соответствует минимальной продолжительности цикла. Различные дефекты могут в сильной степени ограничивать область применяемых режимов литья.

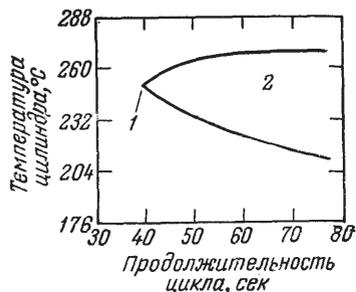


Рис. 33. Диаграмма минимального цикла литья:

1—минимальный цикл; 2—область формования.

Методики, применяемые для получения диаграмм формования, могут показаться слишком громоздкими, однако опыт работы с данной формой и знакомство с полимерами существенно сокращают затраты рабочего времени. Полученные сведения могут помочь подобрать требуемый полимер и выбрать экономически наиболее выгодные условия работы. Даже литье бракованных изделий может оказать помощь в предупреждении возможной аварии. Знание условий, при которых получают некачественные изделия, способствует выяснению причин, вызывающих брак, а следовательно, его устранению.

Литература

1. Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, гл. VII, Изд. «Химия», 1965.
2. Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, Изд. «Химия», 1965.
3. Bernhardt E. C., *Plastics Technology*, 6, № 12, 37 (1959).
4. Bernhardt E. C., Paggi L., *Mod. Plast.*, 33, № 6, 109 (Feb. 1956).
5. Yeuer C. E., Dahl R. B., *Mod. Plast.*, 30, № 1, 124 (Sept. 1952).
6. Yeuer C. E., Dahl R. B., McKee R. B., *Mod. Plast.*, 33, № 8, 127 (April 1955); 33, № 9, 110 (May 1955); 33, № 10, 127 (June 1955).
7. Boussinesq M. J., *Math. pures. appl.*, 2nd Series, 13, 377 (1868).
8. Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, гл. IV, Изд. «Химия», 1965.
9. Carley J. F., Strub R. A., Mallouk R. S., McKelvey J. M., Jepson C. H. *Ind. Eng. Chem.*, 45, 969 (1953).
10. Charvat R. A., *Mod. Plast.*, 37, № 3, 119 (Nov. 1959).
11. Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, гл. IV, Изд. «Химия», 1965.
12. Darnell W. N., Mol E. A., J., *SPE Journal*, 12, № 4, 20 (1956).
13. Escher S., Valentinotti A., *Ind. Eng. Chem.*, 50, 829 (1958).

14. Eveland J., Karam H. J., Beyer C. E., SPE Journal, 12 № 5, 30 (1956).
15. Fogerty J. P., Poindexter E., SPE Journal, 14, № 4, 41 (1958).
16. Fuller J. G., Mod. Plast., 37, № 8, 110 (1960).
17. Gilmore G. D., Spencer R. S., Mod. Plast., 28, № 8, 117 (April 1951).
18. Massaferrì M., McKee R. B., SPE Journal, 12, № 2, 11 (Feb. 1956).
19. Maddock B. H., SPE Journal, 15, 983 (1959).
20. Maddock B. H., SPE Journal, 15, 383 (1959).
21. Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, Изд. «Химия», 1965.
22. Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, гл. VI, Изд. «Химия», 1965.
23. Paggi L., SPE Journal, 14, № 1, 39 (1958).
24. Peters D. L., Scott J. N., SPE Journal, 15, 1083 (1959).
25. Rowell H. S., Finlayson D., Engineering, 114, 606 (1922); 126, 249, 385 (1928).
26. Semeyn D. B., SPE Journal, 12, № 5, 15 (May 1956).
27. Spencer R. S., Gilmore G. D., Wiley R. W., J. Appl. Phys., 21, 527 (1950).
28. Squires P. H., SPE Journal, 14, № 5, 24 (1958).
29. Staub R. B., SPE Journal, 17, 345 (1961).
30. Street L. F., Plastics Technology, 5, № 8, 27 (1959).
31. Бернхардт Э., Переработка термопластичных материалов, ч. III, Изд. «Химия», 1965.

VIII

ГЛАВА

◆ ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ И ДИСПЕРСИЯХ

Приготовление и применение полимерных растворов и дисперсий отличаются друг от друга. Однако между ними и много общего, поэтому целесообразно рассмотреть эти системы параллельно. Мы коснемся приготовления и применения растворов и дисперсий безотносительно влияния состава на реологические свойства.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Некоторые полимеры получают в растворе, поскольку процесс полимеризации успешно протекает лишь в соответствующем растворителе. Примером таких полимеров являются полиакрилаты, которые, однако, можно получать и в блоке.

Олеосмолы* и фенольные смолы применяют в жидком виде с последующим отверждением при сушке на воздухе или в специальных печах. Полиэфирные смолы конденсируют до требуемой вязкости и затем обычно смешивают с жидким стиролом, который одновременно охлаждает и разжижает горячую смолу. Стирол выступает не только в качестве растворителя, но и сам способен полимеризоваться. При полимеризации в растворе или в жидкой фазе процесс легко контролируется по изменению вязкости. Однако вязкость зависит от двух факторов: от содержания твердой фазы и от молекулярного веса. Одновременное определение содержания твердой фазы и вязкости при заданной температуре более полно характеризует раствор.

Изучение влияния других факторов, таких, например, как соотношение компонентов в сополимере или влияние других

* Олеосмолы — полутвердые смеси смол или эфирных летучих масел. — *Прим. перев.*

реагентов, требует постановки более тщательных методов исследований.

Многие полимеры, например поливинилхлорид, поливинил-иденхлорид и ацетат целлюлозы, в зависимости от примененного метода сушки выпускаются в виде порошка, крошки или хлопьев.

Наиболее общий метод приготовления растворов состоит в том, что в емкость с мешалкой загружают полимер и добавляют растворитель. В скоростных мешалках частицы полимера не только перемещаются, но и подвергаются действию больших сдвиговых сил. Эффективность смешения может быть повышена применением специальных мешалок, создающих направленное движение материала. Используются также и низкоскоростные мешалки. Но в этом случае частицы не подвергаются интенсивному сдвигу, и скорость растворения полностью определяется скоростью диффузии растворителя в смолу. В последнее время появилось большое количество различных новых конструкций аппаратов, используемых для приготовления растворов полимеров. В некоторых из них рабочие органы представляют собой мощные диски, похожие на циркульные пилы, которые могут быстро измельчать толстые куски или листы каучука. В других—установлены лопасти в форме ножей, вращающиеся между неподвижными перегородками. В таких аппаратах твердые куски материала разрезаются лопастями, а сольватруемые частицы подвергаются действию сдвиговых сил.

Аппараты, в которых производится растворение полимеров, могут оборудоваться рубашками для жидкостного обогрева. С повышением температуры увеличивается как скорость диффузии растворителя в полимер, так и растворимость полимера.

При растворении кристаллических полимеров нагревание необходимо. Кристаллиты связывают воедино молекулярные цепи и препятствуют их разделению при растворении. Хотя полиэтилен при комнатной температуре и набухает в таких растворителях, как, например, ксилол, полного растворения не произойдет, пока температура не превысит точку плавления. Полиэтилен высокой плотности более кристаллический и поэтому при комнатной температуре он набухает значительно меньше. Полипропилен, который также представляет собой высококристаллический полимер, перед растворением должен нагреваться до более высокой температуры, чем полиэтилен, поскольку его температура плавления выше. При достижении температуры плавления исчезают кристаллиты, связывающие

молекулярные цепи, и полимеры относительно легко растворяются в подходящих растворителях.

Кристаллизующиеся полимеры, включая полиэтилен низкой плотности, при растворении должны нагреваться до температур, превышающих их точку плавления. При снижении температуры может произойти высажение полимера из раствора в виде кристаллов и уменьшение растворимости.

Некоторые полимеры, которые обычно не считают кристаллическими, ведут себя так, словно в них содержится небольшое количество кристаллитов. Даже незначительное содержание кристаллитов очень сильно влияет на растворимость полимера и вязкость образующегося раствора, так как наличие всего

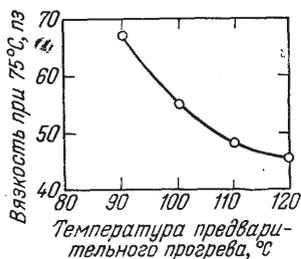


Рис. 34. Влияние предварительного нагрева.

одной связи между соседними цепями повышает эффективный молекулярный вес полимера вдвое. Типичен в этом отношении сополимер винилхлорида и винилацетата. Если этот сополимер растворить в подходящем растворителе при 90 °С, а затем охладить до 75 °С, то полученный раствор будет обладать более высокой вязкостью, чем раствор, прогретый до 100 °С и охлажденный затем до той же температуры (75 °С).

При предварительном нагревании до более высоких температур вязкость, измеренная при 75 °С, оказывается еще меньше. Снижение вязкости происходит при предварительном прогреве вплоть до 120 °С (рис. 34). Подобная зависимость вязкости от термической предистории объясняется наличием кристаллической структуры в полимере. Это связано с тем, что всегда существует некоторое число таких участков двух соседних полимерных цепей, которые расположены достаточно близко друг к другу в пределах действия молекулярных сил. И не нужно много таких областей, чтобы оказать заметное влияние на вязкость раствора. При низких температурах прогрева эти «кристаллические» области сохраняются в растворе, как бы увеличивая среднюю длину цепей и вызывая повышение вязкости раствора по сравнению с раствором, в котором такие области отсутствуют. С повышением температуры возрастает подвижность молекул, что создает благоприятные условия для проникновения растворителя между полимерными молекулами даже в «кристаллических» областях. Если температура достаточно высока, то происходит

плавление кристаллитов, и поэтому дальнейшее повышение температуры предварительного прогрева не оказывает влияния на вязкость.

С другой стороны, вязкость растворов сополимера винилхлорида и винилацетата со временем возрастает, что также объясняется процессом кристаллизации. Благодаря постоянным колебательным движениям молекул в растворе соседние цепи сближаются и возникает возможность объединения молекул с образованием «кристаллических» узлов. Со временем таких областей становится все больше. Однако при этом происходит повышение вязкости вплоть до желатинизации, и так как образующиеся узлы препятствуют свободному движению молекул, то вследствие этого рост вязкости постепенно замедляется.

Другое интересное явление наблюдают при растворении полимера в смеси двух растворителей. Так, например, Куарлес⁴ нашел, что растворимость полимера в сильной степени зависит от порядка введения отдельных растворителей. Десять частей сополимера винилхлорида и винилацетата и девяносто частей растворителя—смеси равных долей метилэтилкетона и циклогексана—образуют раствор только в том случае, если первым к полимеру добавляют циклогексанон.

Обычно с повышением температуры растворимость возрастает. Однако могут существовать такие растворы, которые при нагревании желатинизируются, а при охлаждении вновь образуется раствор. Этот процесс обратим. Такое явление может наблюдаться, когда концентрация полимера близка к пределу растворимости, а активность растворителя падает с повышением температуры. Обычно растворы такой концентрации специально не приготавливают, но в процессе получения пленок из растворов концентрация проходит через предельное значение. Если в этот момент повысить температуру, то пленка растворится. В практике получения покрытий из растворов подобные эффекты встречаются редко, но они могут вызвать недоумение, если не знать их причин. Как правило, растворы приготавливают более концентрированными, чем это требуется для их использования. Концентрированные растворы обладают повышенной вязкостью, поэтому при одних и тех же скоростях сдвига действующие в них напряжения выше, чем в разбавленных растворах. Кроме того, концентрированные растворы занимают меньше места, стоимость их перевозки на единицу веса полимера меньше, а в связи с высокой вязкостью высаживание из них пигментов или других диспергированных добавок затруднено.

Пигменты могут вводиться в растворитель одновременно с полимером, но целесообразнее, когда их предварительно смешивают в шаровой мельнице. Смесь пигментов и наполнителей обычно диспергируется в небольшом количестве растворителя или пластификатора, образуя высококонцентрированный раствор. При течении такого высоковязкого раствора развиваются значительные сдвиговые напряжения. Процесс размола пигментов и смешения осуществляется в шаровых мельницах или трехвалковых смесителях. Для придания изделиям желаемых оттенков в растворы полимеров добавляют различные красители.

Наиболее тонкого диспергирования пигментов достигают, приготовляя специальные гранулированные концентраты пигментов. В этом случае пигмент смешивают с расплавом полимера на вальцах или в смесителях Бенбери. Поскольку вязкость расплава полимера на много порядков выше, чем вязкость раствора или пластификатора, то при переработке возникают высокие напряжения сдвига, разрушающие частички пигмента. Для приготовления концентрата может быть использован и тот полимер, который содержится в основном растворе, и любой другой подходящий полимер. Для образования маточной смеси концентраты пигментов растирают вместе с раствором или растворяют в небольшом количестве растворителя. При необходимости в этот же раствор добавляют растворимые пластификаторы и стабилизаторы.

И, наконец, подготовленный раствор смешивают с разбавителем. В этой роли выступает иногда исходный растворитель или другой специальный разбавитель. Обычно разбавитель—это растворитель, но менее активный, чем основной. Сам по себе разбавитель, вообще, не растворяет полимер, но его всегда используют в смеси с хорошим растворителем. Количество и состав разбавителя зависят от назначения приготовляемой композиции. Разбавитель должен испаряться несколько быстрее, чем основной растворитель, с тем чтобы исключить возможность высаждения полимера в процессе сушки. Макромолекулы разворачиваются в хорошем растворителе и свертываются в клубки в плохом. По мере испарения хорошего растворителя развернувшиеся цепи образуют сначала устойчивый гель, а затем прочную пленку. Если же получать пленку из плохого растворителя, то свернувшиеся цепи агрегируются и высаждаются, образуя непрочную и рыхлую пленку. Разбавители добавляют не только для того, чтобы снизить стоимость покрытия. Так как разбавители—это плохие растворители, то они в меньшей степени отслаивают и растворяют грунтровку.

При образовании пленки разбавители испаряются быстрее, чем растворители, так как последние обладают большим сродством к полимеру и для их испарения требуется большое количество энергии. При составлении композиции необходимы более глубокие знания, чем те, которыми обладает маляр средней квалификации. Обычно заводы-поставщики дают рекомендации по выбору растворителей для своих красок. Но маляры часто считают, что они знают все и инструкций не читают. Стоит ли удивляться, что результаты их деятельности не всегда удовлетворительны?

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ

Обычно жидкий мономер образует в воде эмульсию, в которой затем протекает процесс полимеризации. В результате получают суспензию или дисперсию твердого полимера в воде. Суспензии содержат довольно крупные частицы, поддержание которых во взвешенном состоянии требует постоянного перемешивания. Размеры частиц в дисперсии обычно значительно меньше. Устойчивость дисперсий достигается добавлением в них поверхностно-активных веществ. Конечно, и дисперсии часто перемешивают, а в суспензии можно вводить поверхностно-активные вещества. Дисперсии полимеров в воде называют латексом. Этот термин взят из технологии резин, где латексом называют дисперсию натурального каучука в воде.

Сополимеры стирола и бутадиена, поливинилацетат и полиакрилаты—наиболее распространенные латексы. Латексы готовят в аппаратах, оборудованных мешалкой. Туда же добавляют предварительно диспергированные пигменты и другие ингредиенты. В латекс могут входить также дисперсии пигментов в воде. Пластификаторы добавляют или в виде эмульсий, или же эмульсии пластификаторов образуются непосредственно в самом латексе. В любом случае поверхностно-активные вещества, используемые для образования дисперсий пигментов или эмульсий пластификаторов, должны хорошо совмещаться с основным латексом.

Особое внимание при хранении латексов следует обращать на то, чтобы избежать повторного замораживания и оттаивания водной фазы. Кристаллизация воды способствует агрегации полимерных частиц, а это затрудняет их повторное диспергирование. При подборе поверхностно-активных веществ удается избежать опасности замораживания, что помогает сохранить стабильность дисперсии. Для этих же целей можно применять водорастворимые антифризы, например спирты или гликоли.

Различные природные и синтетические полимеры способны образовывать водные эмульсии. Высаждение полимера с образованием пленки из таких эмульсий происходит в результате испарения влаги на воздухе или в печи. Типичный пример природных полимеров, высушиваемых на воздухе,—это эмульсии олеосмол, а синтетических—алкидные эмульсии.

Полимеры, предназначенные для использования в виде латексов, лучше всего полимеризовать в воде. Полимеры, диспергируемые в органических жидкостях, способны полимеризоваться также и в воде. Поверхностно-активные вещества, остающиеся в полимере после сушки, выбирают по их способности содействовать диспергированию полимерных частиц в органической среде с образованием органозолей.

Наиболее часто органозоли готовят на основе поливинилхлорида. Раньше грубые органозоли получали, измельчая порошок полимера, предназначенный для приготовления раствора. Однако широкое применение органозоли нашли лишь после освоения производства поливинилхлоридных смол методом эмульсионной полимеризации. Эти смолы состоят из сферических частиц коллоидных размеров. При сдвиге происходит измельчение агломератов этих частиц, но обычное дробление кусочков смолы в этом случае исключается. Для обработки органозолей обычно применяют шаровые мельницы. Они удобны тем, что даже при длительном процессе измельчения в них не происходит потери растворителя. Тяжелые стальные шары очень интенсивно воздействуют на материал, однако, чтобы избежать попадания металлических частиц в полимер, в шаровых мельницах применяют булыжники или керамические шары.

Эффективность измельчения повышается при увеличении удельного веса шаров, их количества, а также скорости вращения и снижается при уменьшении объема загружаемого материала.

Скорость вращения ограничена прочностью конструкции мельницы и возможностью отвода выделяющегося при трении тепла. Если вязкость обрабатываемой смеси высока, то при чрезмерно высокой скорости вращения и шары, и композиция «размажутся» по внутренней поверхности, что ухудшает условия переработки. Скорость должна быть подобрана так, чтобы шары не захватывали обрабатываемую смесь. Обычно это не составляет большого труда, поскольку скорость вращения мельницы регулируется в широких пределах.

Ход процесса приготовления органозолей контролируется по изменению вязкости. С увеличением продолжительности

процесса по мере того как агломераты разрушаются, вязкость уменьшается, достигая постепенно минимального значения. Если продолжать процесс, то вязкость может вновь повыситься вследствие сольватации частичек смолы.

Органозоли можно также готовить в трехвалковых смесителях, краскотерках или в коллоидных мельницах. Однако в таких смесителях существует возможность испарения растворителя, а в коллоидной мельнице может образовываться избыточное количество тепла. Это оборудование чаще всего используется для приготовления маточной смеси красителя.

Раньше довольно часто применяли такие композиции на основе поливинилхлоридной смолы, диспергирование которых успешно происходит при обычном перемешивании. Перемешивание можно производить с помощью лопасти или мешалки непосредственно в дисперсионной среде. Дисперсии, полученные методом перемешивания и методом измельчения, отличаются размером частиц и содержанием поверхностно-активных веществ. Средний размер частиц, полученных при перемешивании, больше, чем при измельчении. Кроме того, дисперсии, полученные при перемешивании, содержат большие количества поверхностно-активных веществ, способствующих улучшению смачивания смолы.

Поливинилхлоридная смола, диспергируемая перемешиванием, применяется главным образом для приготовления пластизольей. Пластизоли—это разновидность органозольей, в которых дисперсионной средой служат нелетучие пластификаторы.

Технология приготовления пластизольей очень проста. Пластификатор заливают в бак, включают мешалку и постепенно добавляют смолу. Вначале вязкость композиции велика, но после продолжительного перемешивания пластизоль «разрушается» и вязкость резко падает. Считается, что это разрушение наступает в тот момент, когда пластификатор вытесняет воздух, находящийся в частицах смолы. Если в окончательном виде пластизоль чрезмерно разбавлен, то в начале перемешивания полимер смешивают лишь с небольшим количеством пластификатора, обеспечивая тем самым высокие напряжения сдвига. Эффективность смешения оценивают, размазывая пластизоль по стеклу или определяя размер диспергированных частиц и проверяя, не содержится ли в дисперсии каких-либо неразмолотых кусочков смолы.

В качестве промышленного оборудования используют аппарат с мешалкой. Однако может быть применена тестомесиль-

ная машина или смеситель со сменной чашей. Часто для дальнейшего улучшения качества пластизоль пропускают через двух- или трехвалковый смеситель (рис. 35). Такая обработка наиболее целесообразна при получении окрашенных пластизолой. Растираемые пигменты также добавляют в дисперсионную среду и перемешивают вместе со смолой или же рассеивают при измельчении в части пластификатора.

Поверхностно-активные вещества ускоряют диспергирование полимера при перемешивании и одновременно способствуют удалению воздуха. Некоторое количество воздуха удаляется при хранении композиции, но содержание его может быть значительно уменьшено только при сушке тонких пленок.

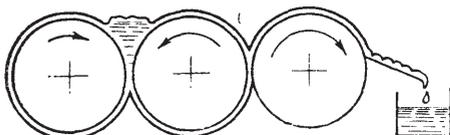


Рис. 35. Трехвалковый смеситель.

Наилучший результат дает удаление воздуха вакуумированием.

Пластизоли разбавляют летучим разбавителем, сохраняя при этом требуемое соотношение между пластификатором и разбавителем. Чрезмерно высокое содержание активного растворителя (пластификатора) может привести к желатинизации раствора, а избыток плохого растворителя (разбавителя) способствует высаждению полимера в виде хлопьев. Оптимальное соотношение между растворителем и разбавителем соответствует минимальной вязкости композиции. Как правило, пластизоли несколько переобогащают растворителями. Иногда добавление всего лишь пяти процентов разбавителя, например углеводорода, снижает вязкость на порядок. Дело здесь в том, что разбавители не только «разбавляют» композицию, но и изменяют сам пластизоль. Таким же действием обладают нерастворимые пластификаторы. Однако во всех случаях окончательное суждение о правильности выбора состава той или иной композиции можно вынести только, определив свойства готового изделия.

ПЛАСТИГЕЛИ

Пластигели—это разновидность пластизолой. С историей их создания связаны некоторые личные воспоминания автора⁵. В 1951 г. Фрехлинг и автор, занимаясь изучением пластизолой, обнаружили, что аминированные бентониты способны превратить пластизоль в вязкопластичное тело типа тела Бингама. Бентониты—это разновидность глинозема; при добавле-

нии воды они образуют гель. Замещение иона натрия на длинноцепочные алкиламины превращает бентонит, который желатинизируется с водой, в вещество, желатинизирующееся в смеси с некоторыми органическими жидкостями. Из аминированного бентонита мы получили настолько жесткий пластизол, что при его обработке в смесителе прогибались рабочие лопасти мешалки. Полученный материал больше походил на глину, применяемую для изготовления моделей, чем на текучий пластизол. Кривые течения этого материала оказались подобными типичным кривым течения классического тела Бингама. Но когда мы вручную отформовали несколько небольших фигурок и подсушили их в печи, то оказалось, что не только не произошло никакого искажения формы, но на фигурках можно было заметить даже отпечатки наших пальцев.

В аминированных бентонитах образуется гелеподобная структура, сохраняющаяся даже при нагревании. О способности изделий из пластигелей сохранять форму говорит следующий опыт: из пластизоля отформовали патефонную пластинку, записали на ней песню и затем поместили пластинку в нагревательную камеру. Когда мы после нагревания поставили эту пластинку на проигрыватель, то снова услышали знакомую мелодию.

Методом холодного каландрования с последующим дублированием тканью получают плитки для настила полов. В этом случае перед дублированием целесообразно разжижить композицию пластигеля, чтобы затем при испарении разбавителя пластигель затвердел, сохранив рисунок тиснения.

Новый материал назвали пластигелем. Это название указывает на генетическую связь новой композиции с пластизолями. Рассказанная выше небольшая история показывает, что изучение реологии может иногда привести к созданию нового интересного материала. Как новый материал пластигели имели некоторый успех. Однако наибольший интерес они представляют с точки зрения своих реологических свойств, обусловивших возможность их применения с различными желатинизирующими агентами при промышленном изготовлении полимерных покрытий.

ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРОВ И ДИСПЕРСИЙ

Растворы и дисперсии полимеров применяют в качестве покрытий в самых разных случаях и для различных целей. Красками покрывают здания, лаками—автомобили, эмалями—электроприборы. Все это делают как для защиты от внешних

воздействий, так и в декоративных целях. Типографские краски наносят на бумагу, металлы и пленки в декоративных и рекламных целях. Связующие используются для склеивания бумаги, металлов, пластмассы и дерева. Покрытия, наносимые на ткань и бумагу, образуют защитные пленки. Незащищенные пленки образуются при отделении покрытия от подложки или при формовании с последующим спеканием и извлечением из формы толстых покрытий. Этот прием развился в самостоятельный технологический метод изготовления полых изделий. Применение растворов и дисперсий во всех перечисленных областях во многом определяется их реологическими свойствами.

Краски и кисти. Применение кисти для нанесения краски—столь древнее искусство, что ему предшествовало лишь использование для этой цели пальцев художника. И только в последнее время в это искусство вторглись с попытками количественно описать, что происходит при наложении краски малярами. Представьте себе, что в руках у Вас—кисть и Вы красите забор. Скорость движения воображаемой кисти составляет приблизительно $60\text{--}90\text{ см/сек}$.

Предположим, что Вы наносите слой свежей краски толщиной $0,025\text{ мм}$. Толщина слоя краски равна зазору между кистью и стеной. Скорость сдвига в слое краски можно рассчитать, разделив скорость движения кисти на величину зазора. Она составляет $24\ 000\text{--}36\ 000\text{ сек}^{-1}$.

Точная цифра не столь важна, существенен порядок цифр, ведь $24\ 000\text{ сек}^{-1}$ —это очень высокое значение скорости сдвига. В большинстве промышленных методов нанесения покрытий используются более низкие скорости. Вязкость красок обычно измеряют при низких скоростях сдвига, приблизительно при 1 сек^{-1} . Стоит ли поэтому удивляться, что технологические свойства красок плохо согласуются с оценками их вязкости по обычным методам? Но на передовых предприятиях свойства красок стремятся оценивать по вязкости, измеренной при высоких скоростях сдвига. В этом случае удается добиться неплохой корреляции между вязкостными и технологическими свойствами композиций.

После нанесения слоя краски обычно остаются заметными следы от кисти. Правильно составленные краски растекаются ровно в такой степени, чтобы сгладить эти следы, но не больше. Краски, обладающие повышенной текучестью, стекают и образуют наплывы, которые выглядят значительно хуже, чем следы от кисти. Существуют два пути регулирования текучести краски после ее нанесения. Один из них—это изменение ско-

рости испарения растворителя. По мере испарения растворителя (или дисперсионной среды в случае дисперсий) вязкость краски увеличивается и в конце концов образуется гель. Качество краски считается высоким, если гель образуется сразу же, как только заплывают следы от кисти. Но скорость испарения растворителя зависит и от температуры, и от скорости ветра, и даже от пористости стенки, поэтому текучесть краски лучше регулировать, изменяя ее реологические свойства.

В случае применения растворов полимера положение облегчается тем обстоятельством, что вязкость растворов при высоких скоростях сдвига оказывается меньшей, чем при низких. Это означает, что при нанесении краски вязкость мала, а при растекании краски—велика. Художники называют это явление «ложной кроющей способностью». Если под действием высоких скоростей сдвига эффект разжижения проявляется в слабой форме, то в композицию добавляют гелеобразующие агенты. Латексы или водные дисперсии полимеров обычно не проявляют этого эффекта. Пластификаторы или сольватирующие вещества способствуют проявлению эффекта разжижения при сдвиге, но обычно в композиции присутствуют гелеобразующие агенты, или «загустители». Реологические свойства латексных красок в значительной степени способствуют их успешному применению в быту. При создании новых красок необходимо тщательно учитывать особенности их реологических свойств.

В процессе хранения краски может произойти высаживание пигмента, что связано с разностью плотностей пигмента и жидкой фазы. Это явление устраняют, добавляя в композицию желатинизирующий агент. Образовавшийся гель удерживает пигменты в суспендированном состоянии. Однако даже слабое перемешивание разрушает гель и резко понижает вязкость композиции. При образовании слабого геля композиция приобретает еще одно положительное качество: при малых напряжениях сдвига или когда напряжения сдвига совсем отсутствуют, краска не растекается и не пачкает ручку кисти и руки маляра.

Напыление. Основное различие между теми красками, которые наносят кистью, и теми, которые напыляют, состоит в том, что в последнем случае композиция содержит значительно большие количества разбавителя. Увеличение содержания разбавителя связано со следующими причинами: 1) вязкость краски должна быть относительно низкой, чтобы избежать больших потерь давления при прохождении через каналы пультверизатора, иначе потребуются создание повышенного

давления, что связано с увеличением веса и стоимости применяемого оборудования; 2) пониженная вязкость способствует более тонкому распылению струи жидкости; 3) дополнительное количество разбавителя необходимо для восполнения потерь на испарение на пути от сопла пульверизатора до окрашиваемой поверхности.

Если разбавителя слишком много или очень мало расстояние до предмета, краска быстро стекает, образуя наплывы. Если разбавителя недостаточно или слишком велико расстояние, краска, нанесенная на поверхность, оказывается слишком вязкой и не растекается (поверхность получается шероховатой). Уже приведенных примеров достаточно, чтобы понять, что для правильного приготовления композиции и качественного нанесения краски необходим опыт. Если состав композиции, давление в сосуде, давление распыляющего воздуха и расстояние до окрашиваемого предмета выбраны правильно, то можно автоматизировать процесс окрашивания и стабильно получать изделия высокого качества.

Другим способом уменьшения вязкости без добавления больших количеств разбавителя является горячее напыление. По этому способу лак перед напылением нагревают, а для предотвращения чрезмерных потерь при напылении используют слабоиспаряющиеся растворители. При этом содержание твердого компонента в композиции повышается в два-три раза, что позволяет получать более толстые покрытия. Кроме того, снижается расход растворителя.

Существует возможность напыления композиций типа пластизолой, которые целиком состоят из твердого компонента. Напыление пластизолой требует применения сопел большого размера, повышенных давлений и создания композиций с низкой вязкостью. Поскольку применение пластизолой связано с необходимостью последующей сушки, то их употребление ограничено.

Другим методом, в котором используют композиции, содержащие 100% твердого компонента, является газопламенное напыление. По этому методу тонкоизмельченный порошок полимера диспергируют в струе газа и продувают через пламя, в котором порошок превращается в капли расплавленного полимера. Эти капли, достигнув обрабатываемой поверхности, прилипают к ней и, охлаждаясь, образуют пленку. Газопламенное напыление широко используют при нанесении защитных покрытий на трубы и емкости.

Метод напыления широко используют при нанесении покрытий в виде пен. Так, при переработке поливинилхлоридных

пластизоль, газ, находящийся под давлением, растворяется в них. После прохождения через сопло пластизоль распыляется. Растворенный газ действует подобно взрывчатому веществу, превращая пластизоль в мелкий порошок. Газ, оставшийся растворенным в пластизоле, при нагревании образует пену.

Для напыления широко применяют полиуретаны. При этом используют несколько иные технологические приемы. Один из известных методов состоит в одновременном распылении смолы и катализатора с помощью сдвоенного сопла, при этом в струе происходит перемешивание ингредиентов. В результате химической реакции при образовании пены происходит выделение двуокиси углерода. Другой метод основан на использовании смесительной головки. В этом случае обеспечивается лучшее смешение смолы и катализатора, но возможно забивание сопла в результате преждевременно произошедшей реакции и прекращения подачи материала.

Широко известным методом вспенивания, который может сочетаться с процессом напыления, является введение в композицию химического соединения, способного выделять газ при нагревании или в результате химической реакции с другим компонентом композиции. Образование пены, продолжительность и скорость выделения газа связаны с вязкостью и поверхностным натяжением смолы. Поскольку в процессах пенообразования преобладают поверхностные явления, наиболее важными характеристиками являются поверхностная вязкость и предел текучести. Если вязкость мала, то газ улетучивается, если чрезмерно велика, —получаются пены высокой плотности, что нежелательно; наилучшими свойствами обладают пены, состоящие из множества мелких ячеек. Такая структура получается при образовании в смоле большого количества пузырьков газа, увеличение размеров которых ограничивается высокой поверхностной вязкостью материала. Если поверхностная вязкость значительно превосходит объемную вязкость, то пузырьки газа быстро расширяются, стенки пор становятся все более тонкими и влияние поверхностной вязкости возрастает, что в конечном счете приводит к прекращению расширения пузырьков газа.

Обычно пенопласты, полученные при высоком содержании газа и не в замкнутом объеме, содержат «открытые» сообщающиеся между собой поры, из которых газ выходит наружу. В пенопластах, приготовляемых в формах под давлением, обычно образуются замкнутые поры.

Покрытия, получаемые методом окунания и полива. На предметы неправильной формы (рукоятки слесарного инструмента,

игрушки, некоторые детали автомобилей) полимерные покрытия наносят методом окунания. Толщина покрытия зависит от быстроты извлечения предмета из ванны, вязкости смолы и скорости испарения растворителя или дисперсионной среды. Чем выше скорость извлечения предмета, тем толще покрытие. Однако если применяемая композиция не обладает пределом текучести, то покрытие может стекать с обрабатываемого изделия. Применение легкоиспаряющихся растворителей способствует быстрой желатинизации и образованию толстых покрытий. Если применяются композиции без растворителя или со слабоиспаряющимся растворителем, то толщина покрытия пропорциональна пределу текучести композиции.

Нанесение покрытий методом окунания можно осуществлять непрерывно. Например, при покрытии бумаги или ткани или при опрессовке проволоки полотно или проволока должны извлекаться из ванны с такой скоростью, при которой наносимое покрытие не успевает стекать. В противном случае образуются капли и наплывы. Если желательнее повысить скорость нанесения покрытия, то следует вводить в композицию легкоиспаряющиеся растворители или использовать маловязкие составы. Размеры ванны должны быть по крайней мере не меньше размеров обрабатываемого изделия.

При нанесении покрытий на большие предметы, например на корпуса автомобилей, размеры ванны можно значительно уменьшить, вплоть до размеров ковшика, применив ту же технологию полива. Если метод покрытия окунанием можно сравнить с обмакиванием сухаря в чай, то метод полива напоминает обливание оладий сиропом. Излишки композиции, наносимой на обрабатываемую поверхность, стекают в ванну, откуда вновь подаются в сопла для полива изделия. Рекомендуется применять медленно испаряющиеся растворители для того, чтобы не препятствовать свободному стеканию излишков наносимого покрытия.

Толщина покрытий, наносимых методом полива, зависит от наклона обрабатываемых поверхностей, вязкости покрытия и продолжительности стекания. При нанесении покрытий на предметы неправильной формы стекание с горизонтальных или наклонных поверхностей происходит медленнее, чем с вертикальных, с которых композиция стекает наиболее быстро. Скорость стекания зависит от величины эффективной вязкости во время самого процесса стекания. Вязкость большинства полимерных растворов зависит от скорости течения. Поэтому при прохождении раствора через насос, питающие шланги и сопла, где скорость сдвига достигает относительно большой

величины, вязкость снижается. При стекании покрытий с поверхностей скорость сдвига мала, что приводит к повышению вязкости. Скорость стекания наиболее низка на горизонтальных участках, поэтому вязкость здесь максимальна. Все это приводит к образованию наиболее толстого покрытия.

Горячее окунание. Когда хотят получить толстое покрытие, то применяют пластизолы. Скорость желатинизации и толщину покрытия регулируют, предварительно подогревая изделие. Нагрев вызывает повышение текучести пластизоля с последующей желатинизацией. Слои покрытия, расположенные вблизи от поверхности изделия, быстрее проходят через минимум вязкости, а слои, отдаленные от горячей поверхности, нагреваются, а следовательно и желатинизируются медленнее. Существует слой, расположенный на некотором расстоянии от нагретой поверхности, в котором вязкость пластизоля сильно понижена, но желатинизации не происходит. Этот слой, а также более отдаленные слои стекают с изделия. Затем изделие помещают в печь или нагревают инфракрасными лучами до расплавления.

Спекание. Формование пластизолой методом спекания напоминает получение изделий горячим окунанием. Отличием является лишь то, что пластизол наносится на внутреннюю поверхность полый формы. Нагретую форму заполняют пластизолом, затем переворачивают и дают стечь излишку материала. Оставшийся пластизол расплавляется, затем охлаждается и отделяется от формы. Эта технология широко используется в таком популярном производстве, как изготовление кукол.

Составление композиции пластизоля и для окунания, и для спекания основано на одинаковых принципах. Прежде всего тип и содержание пластификатора определяются назначением готового изделия. Так, голова куклы должна обладать определенной «упругостью», и это качество зависит от свойств и количества выбранного пластификатора. Обычно выбор пластификатора довольно жестко ограничен требованиями, предъявляемыми к готовому изделию.

Необходимо также, чтобы выбранный пластификатор или комбинация пластификаторов обеспечивали получение оптимальных реологических свойств композиции в процессе ее применения. Толстое покрытие можно получить, применяя хорошо растворимый пластификатор, который вызывает отверждение пластизоля при сравнительно низких температурах. Противоположный эффект достигается применением плохо растворимого пластификатора. Следует учитывать также трудности, связанные с хранением приготовленных композиций

Пластизоли, содержащие хорошо растворимые пластификаторы, способны со временем увеличивать вязкость.

Различные пластификаторы можно сравнивать по эффективности их действия. Под эффективностью понимают концентрацию пластификатора, необходимую для обеспечения определенной эластичности пластизоля. Наиболее часто в условиях производства используют стандартный пластификатор DOP (ди-2-этилгексилфталат). Предположим теперь, что 70 ч. некоторого пластификатора X (на 100 ч. смолы) обеспечивают такую же эластичность изделия, как и 60 ч. DOP. Тогда говорят, что эффективность пластификатора X составляет 60/70. Целесообразность применения того или иного пластификатора определяется также относительной стоимостью единицы объема смолы и пластификатора. При составлении композиций всегда существует возможность подбора требуемых реологических свойств, что можно осуществить, например, варьируя выбор смолы. Сродство пластификатора с низкомолекулярными смолами и сополимерами способствует их отверждению при сравнительно низких температурах. Смеси, содержащие и крупные, и мелкие полимерные частицы, образуют маловязкие пластизоли. Смолы с одинаковым составом, молекулярным весом и размером частиц, но полученные в различных производственных условиях, обладают различными реологическими свойствами. Если же все перечисленные методы регулирования свойств пластизолей оказываются недостаточными, то можно использовать специальные желатинизирующие агенты. Это позволяет изменять толщину покрытий, не прибегая к предварительному нагреву форм.

Центробежное литье. Круглые полые предметы, например баскетбольные и футбольные мячи или игрушки, изготавливают из пластизолей методом центробежного литья. Этот метод предусматривает применение закрытой формы, в которую загружают отмеренное количество пластизоля. После загрузки форму вращают в трех направлениях с тем, чтобы материал равномерно распределился по внутренней поверхности формы. При этом форму нагревают. Затем ее вновь охлаждают, раскрывают и извлекают готовое изделие. При вращении формы, внутри которой налита жидкость, возникает волна, перекатывающаяся по внутренней поверхности, поэтому если пластизооль расплавится до того, как он равномерно распределится по поверхности формы, то на внутренней поверхности изделия образуются складки. Это не страшно для таких изделий, как игрушки, но образование неровностей в мяче может нарушить его балансировку. Этот недостаток можно устранить, приме-

няя более жидкие пластизоли, содержащие плохорастворимые пластификаторы. В этом случае пластификатор способствует равномерному распределению композиции по поверхности, прежде чем произойдет отверждение.

Нанесение покрытия с применением раскладывающего ножа. Примером нанесения покрытия с помощью раскладывающего ножа может служить намазывание масла на хлеб. В лаборатории часто ножом или шпателем наносят покрытия на стекло, металл, бумагу или ткань. В этих примерах подложка, на которую наносят покрытие, неподвижна, а перемещается нож. В производственных условиях чаще применяют обратную схему: нож остается неподвижным, а перемещается подложка. Покрывающий материал наносится на полотно около ножа. При этом по всей длине ножа образуется наплыв. Раскладывающий нож может быть установлен жестко или ему может быть предоставлена возможность смещаться («плавающий нож»). В случае применения плавающего ножа полотно удерживают в натянутом положении, а зазор между ножом и полотном зависит от текучести покрытия, натяжения полотна и скорости его движения. Если натяжение полотна постоянно, то величину зазора и толщину покрытия регулируют, изменяя вязкость материала. Повышение скорости движения полотна вызывает увеличение усилия, действующего на нож. Если материал под действием повышенной скорости разжижается, то при возрастании скорости протяжки полотна происходит снижение вязкости, и поэтому толщина покрытия увеличивается незначительно. Если же материал под действием повышенной скорости загущается, то увеличение скорости протяжки приводит к резкому повышению толщины покрытия как из-за расширения зазора, так и в результате повышения вязкости. Плавающий нож чаще всего применяют при нанесении покрытий на основания с неровной поверхностью, например на ткани (рис. 36).

Наиболее точно заданный размер толщины покрытия может быть выдержан, если непосредственно под ножом установить подвижный ролик или плоскость.

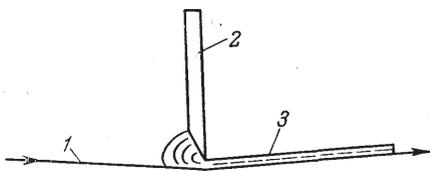


Рис. 36. Схема нанесения покрытий с применением раскладывающего ножа:

1—подложка; 2—нож; 3—покрытие.

Важными факторами, влияющими на толщину покрытия при заданном размере зазора, являются концентрация растворителя, способность подложки абсорбировать раствор и разбухание покрытия.

Концентрация растворителя многообразно воздействует на качество покрытия. Применяя сильноразбавленные растворы или дисперсии, можно получить очень тонкие покрытия, поскольку при испарении растворителя из таких композиций на полотне откладывается меньшее количество твердой фазы. Добавление растворителя снижает вязкость и увеличивает продолжительность испарения. Понижение вязкости способствует проникновению раствора в поры подложки, а при повышении продолжительности испарения увеличивается возможность такого проникновения. Если этот процесс является желательным, как, например, при опрессовке электропровода, то используют разбавленные растворы или дисперсии. Однако при изготовлении обивочных тканей или тканей, предназначенных для шитья одежды, такие композиции неприемлемы, так как изделия получаются жесткими. Нужной эластичностью обладают изделия, в которых покрытие нанесено лишь поверх ткани, но достаточно прочно скреплено с тканью. Степень проникновения раствора в подложку можно регулировать, добавляя в композицию желатинизирующие агенты.

Нанесение покрытий с применением накатывающего ролика. Накатывающий ролик устанавливается над полотном, а его скорость и направление вращения совпадают со скоростью и направлением движения полотна, огибающего второй ролик. Это устройство напоминает валки для отжима белья. Раствор подается на ролик и наносится им на движущееся полотно. По мере того как полотно непрерывно сходит с ролика, на покрытии могут образовываться параллельные борозды. Эти борозды сглаживаются только в том случае, если вязкость покрытия остается достаточно низкой в течение длительного промежутка времени. Поэтому в описываемом процессе применяют медленно испаряющиеся растворители. Этим методом наносят покрытия на металлическую фольгу или лист. В случае вязких покрытий более приемлема схема нанесения покрытий при помощи ролика, направление движения которого не совпадает с направлением движения полотна.

Нанесение покрытий с применением реверсивного ролика. Устройство, в котором применен реверсивный ролик, показано на рис. 37.

В этом устройстве используется ролик, направление вращения которого противоположно направлению движения полотна.

Покрытие подается на этот ролик и затем буквально втирается в полотно. В этом случае можно применять довольно вязкие композиции, содержащие количество растворителя меньшее, чем необходимо для сглаживания возможных неровностей покрытия. Как осуществляется процесс нанесения покрытия с помощью реверсивного ролика, можно представить себе следующим образом. Возьмите две крышки от банок и вращайте их навстречу друг другу, предварительно положив на обод одной из крышек немного томатного соуса. В месте контакта крышек основная масса соуса перейдет на обод другой крышки, изменив направление движения. Именно так и осуществляется процесс нанесения покрытия с помощью реверсивного ролика. Этим методом удается получать покрытие довольно равномерной толщины.

Печатание. При печатании красящие вещества, находящиеся в растворе, наносят на основу, например на бумагу. Многие печатные краски представляют собой разбавленные растворы полимеров, в которых полимер служит связующим для пигментов или красящих веществ. В последнее время красящие вещества научились наносить на непористые основы, например пластмассу или металлическую фольгу. Печатание на таких материалах производится обычно в декоративных целях, хотя технология печатания (например, метод глубокой печати) может быть использована и для нанесения защитных покрытий.

Наиболее давно известен метод высокой печати, разработанный Гутенбергом. По этому методу рельефные поверхности окрашивают, и затем на полотне делаются оттиски. Весь процесс напоминает нанесение покрытия с применением накатного ролика, у которого поверхность сделана рельефной. При флексографии, так же как и при высокой печати, применяют вращающийся ролик с рельефной поверхностью. Однако в этом методе рисунок наносят на обрезиненный ролик. Другим

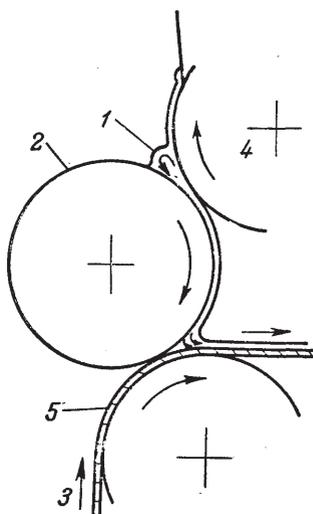


Рис. 37. Схема нанесения покрытия с применением реверсивного ролика:

1—покрытие; 2—реверсивный ролик; 3—ведущий ролик; 4—вспомогательный ролик; 5—подложка.

существенным различием между высокой печатью и флексографией является то, что в последнем случае применяют быстро сохнущие краски, изготовленные на основе связующих, подобных тем, которые используют при глубокой печати.

Глубокая печать (или интальо)—это надписи или рисунок, наносимые роликом, в котором печатающим элементом являются углубления на его поверхности. Эти углубления заполняются краской. Глубокую печать наносят обычно на пластмассу или фольгу. С помощью глубокой печати можно наносить более тонкие рисунки, чем методом флексографии, но стоимость печатной формы для изготовления оттисков в первом случае значительно выше.

Во всех упомянутых методах печатания применяют накатный ролик, скорость вращения которого равна скорости движения полотна. Большинство методов печатания предусматривает нанесение достаточно тонких покрытий с высокой скоростью. А это значит, что в процессе печатания развиваются высокие скорости сдвига, что следует учитывать при составлении красящих композиций.

Для контроля различных операций приготовления растворов можно применять любые низкоскоростные вискозиметры, но для контроля конечных стадий процесса должны использоваться вискозиметры, в которых вязкость композиций оценивается при высоких скоростях сдвига.

Многоцветное печатание осуществляется пропусканием полотна через несколько окрашивающих секций печатной машины, причем за время прохождения полотна от одной секции до другой краска высыхает. Обычно светлые цвета наносят первыми, а затем уже—более темные. Общепринятой является следующая последовательность нанесения цветов: желтый, красный, синий и черный. При высокоскоростном печатании желтая краска, достигая секцию с красной краской, еще не успевает высохнуть и захватывает красную краску. Затем красная краска захватывает синюю, а синяя—черную. Согласно Грину², возможность смешения красок при скоростном печатании определяется их пластичностью. Под пластичностью понимают тангенс угла наклона кривой течения бингамовского пластика. (Считается, что краска ведет себя как вязко-пластичное тело.) При высоких скоростях сдвига и малых значениях предела текучести пластичность приближается к соответствующему значению ньютоновской вязкости. Таким образом, желтая краска должна обладать наибольшей пластичностью с тем, чтобы произошел оттиск красной краски, красная же должна иметь ббльшую пластичность, чем синяя, и т. д.

При нанесении покрытия или при печатании с помощью накатного ролика иногда происходит так называемое «расщепление» покрытия: часть покрытия остается на ролике, а часть наносится на полотно (рис. 38). Покрытие в этом случае становится волокнистым и похожим на растягиваемую пальцами жевательную резинку. Отдельные волокна могут разламываться посередине или у краев и отслаиваются от поверхности, разбрызгиваясь по всему помещению³. Это явление может также наблюдаться при нанесении покрытий с помощью ролика. Дилатантные материалы, т. е. материалы, вязкость которых увеличивается при повышении скорости сдвига, способны «высыхать» подобно тому, как влажный песок «обезвоживается», когда на него наступают. При низких скоростях сдвига дилатантные материалы весьма текучи. Однако если такие материалы подвергнуть действию высокой скорости сдвига, то они «высыхают», теряют способность сцепляться с роликом, ломаются и под действием центробежной силы разбрасываются по помещению. Это приводит, в частности, к тому, что всем, находящимся в помещении, приходится переодеваться, так как, попав на одежду, краска вновь приобретает текучесть и способность проникать в ткань.

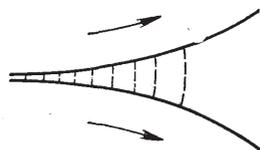


Рис. 38. «Расщепление» покрытия.

Большинство полимерных растворов и дисперсий применяют при атмосферном давлении и умеренных температурах. Это позволяет довольно легко наблюдать за поведением этих материалов в процессе переработки. Например, значительно проще увидеть образование наплывов на окрашиваемой пленке, чем наблюдать усадку полимера при литье под давлением. В последнем случае мы видим лишь результаты, но не сам процесс. Кроме того, довольно легко измерить вязкостные свойства дисперсий и растворов, поэтому существует огромное количество эмпирических данных, позволяющих сопоставить лабораторные результаты исследования растворов с особенностями их поведения в реальных производственных условиях.

Растворы и дисперсии, применяемые в условиях производства, содержат обычно многочисленные ингредиенты, такие, как красители, наполнители, воздух, и представляют собой многокомпонентные системы. Поэтому, даже если создать развитую теорию, описывающую реологические свойства простых дисперсий и растворов, то и в этом случае применить ее для производственных целей довольно затруднительно,

что связано со сложностью состава промышленных композиций. Однако любой небольшой успех, достигнутый в теории, полезен, так как он позволяет хоть в какой-то степени превратить составление полимерных композиций из искусства в науку.

Литература

1. Doolittle A. K., «The Technology of Solvents and Plasticizers», New York, John Wiley and Sons, Inc., 1954.
 2. Green H., Industrial Rheology, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1949.
 3. Miller J. C., Myers R. R., Trans. Soc. Rheology, 2, 77 (1958).
 4. Quarles R. W., p. 63 Ref. 1.
 5. Severs E. T., Frechtling A. C., пат. США 2753314 3/VII 1956.
- 

IX

ГЛАВА

◆ КОНСТРУКЦИИ ИЗ ПЛАСТМАСС

Джо—инженер-конструктор. Перед ним поставлена простая задача: сконструировать кронштейн для крепления пластмассового водосточного желоба. Джо набросал эскиз, деталь получилась изящной и достаточно простой. Конструктор решил изготовить кронштейн из пластмассы, поскольку нет никакого смысла устанавливать пластмассовый водосточный желоб на кронштейнах, которые будут ржаветь и пачкать стены. Джо понимает, что пластмассовый кронштейн не может быть точной копией металлического. Форма изделия должна отвечать условиям литья. Кроме того, необходимо скруглить острые углы не только в декоративных целях, но и для уменьшения концентрации напряжений.

Затем Джо приступает к силовому расчету. Ему известен вес одного погонного метра желоба и среднее расстояние между кронштейнами. Это позволяет рассчитать минимальную постоянную нагрузку на кронштейн. Кроме того, могут иметь место «пиковые» нагрузки, возникающие в том случае, когда желоб заполняется водой, или того хуже, когда желоб удерживает сползающий с крыши обледенелый покров. Далее следует учесть случайные перегрузки, например от веса лестницы с забравшимся на нее маляром или кровельщиком. Все это рассчитать достаточно просто. Джо должен лишь рассчитать максимальную нагрузку, отыскать допустимые напряжения в справочнике для пластмасс и выбрать соответствующие размеры кронштейна. Джо успешно проделал все это и пока счастлив, надеясь, что его работа закончена.

Спустя некоторое время Джо встретил Гарри, специалиста в области механики полимеров, и он показал ему окончательный вариант конструкции. Гарри просмотрел чертеж, достойно оценил простоту конструкции, но спросил, учел ли Джо ползучесть пластмассы. Джо ответил, что несколько лет тому

назад он принимал участие в разработке конструкции котла высокого давления, и вопрос ползучести возник тогда лишь в связи с требованием увеличения рабочей температуры. Это привело к переделке конструкции котла. Что же касается ползучести пластмасс при обычных температурах, то об этом он не подумал.

Джо вновь садится за чертежную доску. Первое его желание—удвоить размеры в опасных сечениях кронштейна. Но будет ли этого достаточно? Не слишком ли возрастет при этом стоимость? Он вновь обращается к справочнику, к тем главам, в которых рассматриваются физические свойства пластмасс. В них он находит такие характеристики различных типов пластмасс, как предел прочности, модуль, теплостойкость, но данные по ползучести отсутствуют. Джо—очень настойчивый человек, и он берет у Гарри почитать несколько технических журналов. Там он находит, что за последние годы интерес к явлению ползучести пластмасс заметно возрос, причем особенно в связи с работами в области армированных пластиков и труб.

В статье, посвященной исследованию труб, Джо нашел интересующие его сведения. Наиболее важной характеристикой проектируемого кронштейна является жесткость при изгибе. Если кронштейн чрезмерно изогнется, то стекающая вода не попадет в водосточную трубу.

В статье были также приведены данные по изменению диаметральных размеров труб во времени в зависимости от давления и температуры. По величине деформации трубы и по давлению Джо рассчитал эффективный модуль растяжения для температуры 24°C и двадцатилетнего срока службы. Кронштейн работает как консольная балка, поэтому для расчета его прочности следует использовать модуль изгиба. При изгибе консольной балки верхние слои материала растягиваются, а нижние сжимаются. Поскольку для большинства пластмасс модуль сжатия не меньше модуля растяжения, то вместо модуля изгиба в расчетах можно использовать величину модуля растяжения.

Используя найденную им величину эффективного модуля растяжения, Джо определил размеры кронштейна, исходя из условия, чтобы при температуре 24°C и двадцатилетней эксплуатации изгиб не превысил $1,6$ мм. Этот расчет конструктор произвел для пустого желоба. Но для Джо этого мало. Он должен быть уверен в том, что при случайной перегрузке кронштейн не сломается. Он хочет знать, что произойдет при температуре выше 24°C . Перегрузка от льдины может возникнуть лишь при температуре ниже 0°C , поэтому прогиб от этой

нагрузки пренебрежимо мал. Однако, чтобы быть до конца уверенным в своей конструкции, Джо проверяет, не превысит ли эта перегрузка предела текучести. Он определяет также предел текучести при температуре 48°C для случая, когда к желобу приставлена лестница. Ведь вряд ли малярные или кровельные работы будут производиться при более высокой температуре.

Джо ясно понимает, что расчетная температура 24°C взята только как ориентировочная. При более высоких температурах молекулы или другие структурные единицы, участвующие в течении, перемещаются быстрее, чем при низких температурах. Джо изучил материалы Бюро погоды, в которых приведены средние температуры для различных районов страны. Он нашел, что в одном из наиболее жарких районов средняя температура составляет 23°C и колеблется от 0 до 48°C . Поэтому он решил, что расчетная температура 24°C выбрана им правильно, тем более что кронштейн расположен в тени. Джо мог бы еще более уточнить свои расчеты, составив суточный график ползучести и учтя сезонные изменения температуры, но имеющиеся в его распоряжении исходные данные не гарантируют высокую точность.

Таким образом, кронштейн, который сконструировал Джо, не должен проявлять заметной ползучести даже в условиях жаркого климата. В основных районах, в которых эксплуатируются эти изделия, температура ниже расчетной. Это гарантирует успешную работу кронштейна в течение длительного периода времени. Затем Джо из прозрачной пластмассы методом механической обработки изготовил прототип своего изделия и, рассматривая нагруженный образец в поляризованном свете, установил места, в которых происходит концентрация напряжений. Более того, он подвесил один из кронштейнов и нагрузил его вплоть до разрушения. Излом произошел в том месте, где наблюдалась максимальная концентрация напряжений. Тогда конструктор увеличил толщину изделия в этом месте и внес соответствующие исправления в свой чертеж.

Джо может гордиться своей конструкцией. Он подошел к решению поставленной перед ним задачи более внимательно, чем большинство других инженеров. Многие конструкторы изделий из пластмасс основываются только на своем практическом опыте и предшествующих ошибках, а иногда берут необходимые расчетные данные «с потолка». В настоящее время ощущается недостаток данных по ползучести многих промышленных полимеров. Однако ряд передовых предприятий, выпускающих пластмассы, начал уже публиковать результаты

своих исследований ползучести. В недалеком будущем эти данные, сведенные в таблицы, станут доступными для всех инженеров-конструкторов.

Перед тем как широко внедрять сконструированные Джокронштейны, необходимо провести некоторые дополнительные испытания, поскольку отлитые изделия могут отличаться по своей структуре от изделий, полученных из блока механической обработкой. Правильно располагая литник, можно получить изделие, в опасном сечении которого молекулы ориентированы перпендикулярно действующим силам. Таким способом обеспечивается дополнительная прочность. Следует также помнить, что материалы, из которых получают изделия механической обработкой и литьем под давлением, должны быть одинаковыми. В противном случае необходимо учитывать различия в их физических свойствах.

Исследование ползучести можно наиболее полно провести на примере таких материалов и изделий, для которых явление ползучести является одним из наиболее важных в процессе эксплуатации. Типичный пример таких изделий—это трубы.

ТРУБЫ

В настоящее время для расчета пластмассовых труб накоплено значительно большее количество экспериментальных данных, чем для других изделий, по двум причинам. Во-первых, пластмассовые трубы находят широкое применение в связи с их антикоррозионными свойствами и легкостью монтажа. Во-вторых, геометрия труб проста, что позволяет относительно легко рассчитывать действующие в них внутренние напряжения.

Под действием гидростатического давления труба несколько расширяется. Если давление снять, происходит сжатие трубы до первоначальных размеров. Такое упругое расширение и сжатие связаны со свертыванием и разворачиванием полимерных цепей, движение которых подобно деформации пружин. Если поддерживать гидростатическое давление в течение длительного времени, то труба начнет медленно увеличиваться в диаметре до тех пор, пока не разрушится. Она может выдерживать давление и в течение нескольких секунд, и в течение столетия, что определяется приложенным давлением, температурой и природой материала. Очевидно, чем ниже давление и температура, тем больше срок службы трубы.

Полимерные молекулы постоянно колеблются относительно их равновесного положения. Если приложить внешнюю силу,

то молекулярные сегменты начнут перемещаться в одном направлении более интенсивно, чем в другом. При создании внутреннего давления это преимущественное движение направлено так, чтобы снизить напряжения. Но, к сожалению, выигрыша не получается. При расширении трубы внутренняя поверхность, на которую действует давление, увеличивается, тогда как толщина стенки уменьшается, и это приводит к росту напряжения.

Повышение давления усиливает направленное движение молекул и снижает срок службы трубы. Увеличение температуры приводит, с одной стороны, к более интенсивным колебаниям молекул, а с другой стороны—к термическому расширению материала, в результате чего увеличивается свободное пространство и облегчается перемещение движущихся молекул.

Существует температурный предел, выше которого движение молекул происходит настолько интенсивно, что трубы могут выдерживать лишь очень небольшие давления. Этот предел определяет верхнюю границу температурной области, в которой возможна успешная эксплуатация труб.

Для труб, изготовленных из кристаллических полимеров, характерны некоторые особенности. При приложении давления сначала возникает упругая деформация, а затем развивается движение в аморфных, т. е. некристаллических областях, которое, однако, сдерживается действием кристаллитов, подобно тому как движение собаки ограничивается цепью, к которой она прикована.

При экструзии любых изделий, и в частности труб, происходит ориентация текущих структурных единиц. Эта ориентация фиксируется при охлаждении трубы. Высокая степень вытяжки способствует повышению продольной ориентации. Уменьшение вытяжки и разбухание трубы снижают ориентацию.

Продольная ориентация существенно влияет на механические характеристики труб. Так, хорошо известно, что прочность полимера повышается в направлении ориентации. Но одновременно снижается относительное удлинение при разрыве. Предел прочности при растяжении и удлинение могут служить мерой ориентации. Стремление повысить прочность трубы, увеличивая продольную ориентацию, неправильно. Для получения труб, обладающих максимальной прочностью, необходимо провести ориентацию в окружном направлении⁶. Расширение трубы в процессе экструзии путем создания в ней избыточного давления или с помощью внутреннего дорна приводит к положительным результатам.

Испытание труб из различных материалов было описано Сенсоном¹⁰. Одним из таких материалов является немодифицированный поливинилхлорид—типичный аморфный полимер. При кратковременном действии высокого давления происходит хрупкое разрушение с небольшим относительным удлинением. С увеличением продолжительности испытания начинает проявляться пластический характер разрушения, которое в этом случае сопровождается значительным расширением трубы перед разрывом. Повышение температуры оказывает такое же влияние, как и увеличение продолжительности испытаний: нагляднее проявляется пластическое разрушение. Такое влияние температуры позволяет оценивать срок службы трубы, поскольку изменение размеров с повышением температуры происходит подобно развитию ползучести в течение многих лет эксплуатации. Вероятно, хрупкое разрушение поливинилхлорида объясняется тем, что возникшие деформации приводят к разрыву химических связей до того, как начнут перемещаться отдельные сегменты полимерной цепи. При пластическом разрушении перемещение сегментов вызывает приложенная сила, поскольку продолжительность действия силы или температура достаточно велики. Задолго до того, как происходит пластическое разрушение немодифицированного поливинилхлорида, труба значительно расширяется (на 10—20%), что вызывает утечку в местах соединений. Поэтому практически срок службы труб в 2—3 раза меньше, чем экспериментально установленное время до разрушения.

В некоторых случаях немодифицированный поливинилхлорид оказывается слишком хрупким материалом. Поэтому с целью повышения эластичности в поливинилхлорид добавляют эластомеры, однако при этом несколько снижается прочность. Разрушение такого материала при кратковременно действующих нагрузках происходит несколько менее хрупко по сравнению с немодифицированным поливинилхлоридом и наступает при пониженных напряжениях.

При долговременных испытаниях труб из модифицированного поливинилхлорида начало разрушения сопровождается «запотеванием» поверхности трубы. Это происходит в результате просачивания воды через поры, образовавшиеся из-за плохой свариваемости потоков расплава после решетки или дорнодержателя. Именно это явление ограничивает практически допустимые режимы эксплуатации труб, хотя разрушение, т. е. разрыв трубы, происходит значительно позже.

Смесь углеводородного эластомера с поливинилхлоридом в сущности представляет собой дисперсию эластомера в поли-

винилхлориде. Можно предположить, что расширение трубы сопровождается диффузией воды на границе раздела полимеров. Этот эффект наиболее интенсивно протекает по линиям свариваемости, так как в местах соединения потоков, которые сходятся после обтекания ребер дорнодержателя, существует меньшая возможность взаимного проникновения полимерных цепей.

Сополимер стирола, акрилонитрила и бутадиена при различных режимах нагружения, времени и температурах разрушается хрупко. Поскольку характер кривой ползучести в связи с единым механизмом разрушения не изменяется, то, экстраполируя ее, можно предсказывать поведение труб при очень длительной эксплуатации.

Другой полимер, который рассматривает Сенсон¹⁰, — это полиэтилен средней плотности ($0,945 \text{ г/см}^3$). Он способен кристаллизоваться, что позволяет наблюдать при испытании труб некоторые очень интересные явления. При кратковременных испытаниях и низких температурах разрушение труб носит пластический характер. С увеличением продолжительности испытания и температуры наблюдается хрупкое разрушение. Этот эффект противоположен явлениям, с которыми мы сталкивались при изучении труб из поливинилхлорида (аморфного полимера), хрупкое разрушение которого происходило при малых временах воздействия и низких температурах, а пластическое — при продолжительном нагружении и повышенных температурах.

При кратковременных нагрузках и низких температурах пластическое разрушение происходит за счет деформаций аморфных областей. При удлинении продолжительности нагружения или при повышении температуры происходит рост кристаллитов, поглощающих аморфные области, поэтому наблюдается хрупкое разрушение. Возможно также, что хрупкое разрушение происходит в результате растрескивания под влиянием действия воды и кислорода.

При испытании полипропиленовых труб не удавалось обнаружить перехода от пластического к хрупкому разрушению. Поскольку полипропилен наиболее устойчив к растрескиванию под действием внешней среды, отсутствие перехода к хрупкому разрыву, в случае полипропилена, дает дополнительное основание предполагать, что хрупкое разрушение полиэтилена происходит в результате растрескивания. Если же в будущем удастся обнаружить случаи хрупкого разрушения полипропилена, то более вероятной станет теория, согласно которой хрупкое разрушение полиэтилена связано с ростом кристаллитов. Однако механизмы обоих явлений связаны, поскольку

растрескивание может происходить по дислокациям, образующимся при росте кристаллов. Как растрескивание, так и рост кристаллов изменяются в зависимости от времени и температуры по одинаковым закономерностям, согласующимся с результатами экспериментального исследования полиэтилена.

Если известен характер зависимости напряжений от времени, полученной на основании изучения разрушения труб во времени при разных температурах, то можно определить и

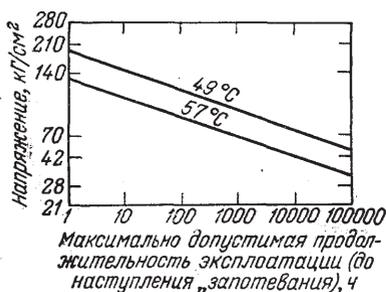


Рис. 39. Изменение напряжения во времени для труб из поливинилхлорида.

предельно допустимые режимы эксплуатации (рис. 39). При экстраполяции экспериментальных данных на длительные сроки службы необходимо вводить гарантированные коэффициенты запаса. Коэффициент запаса инженеры часто называют «коэффициентом незнания». Если бы достаточно точно были известны все условия производства и эксплуатации труб, то нужно было бы вводить только очень небольшие коэффициенты за-

паса. По мере накопления опытных данных по эксплуатации труб в течение длительного времени, становится возможным дальнейшее уточнение методов их расчета.

АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТМАССЫ

Большое количество изделий из пластмасс находит широкое применение лишь потому, что их стоимость удалось снизить до уровня стоимости аналогичных изделий, изготовленных из обычных материалов. Это достигается за счет добавления в полимер различных наполнителей, таких, например, как глина, древесная мука и кремнезем. Эти дешевые и инертные вещества вводятся в полимеры для снижения их стоимости. Однако, помимо этого, наполнители придают материалу ряд ценных свойств¹¹. Коэффициенты расширения пластмасс выше, чем у большинства неорганических материалов, с которыми их сравнивают. Поэтому добавление неорганических наполнителей снижает усадку и коэффициент объемного расширения, но повышает жесткость, теплопроводность и электрическую прочность полимеров⁵. При полимеризации некоторых полимеров выде-

ляется большое количество тепла. Поскольку неактивные наполнители способны поглощать тепло, то, добавляя их в композицию, удается снизить температуру массы.

Не все наполнители оказывают одинаковое влияние на полимеры. Наиболее действенно добавление волокнистых наполнителей, таких, как стекловолокно, асбест, синтетические волокна или пластинчатые материалы, например слюды. В пластмассах, содержащих волокнистые наполнители, прилагаемая нагрузка распределяется по большей площади, и прочность изделия повышается за счет прочности самих волокон. Подбирая наполнители, можно получить материал с повышенной теплостойкостью или жесткостью.

Армирующим действием обладают наполнители, представляющие собой короткие волокна. Однако наибольший эффект дает использование в качестве армирующих материалов тканей. Широко распространенной тканью является стеклоткань, которая часто применяется в качестве армирующего полимеры материала. Обычно в сочетании со стеклотканью используют полиэфирные или эпоксидные смолы. Кусок стеклянной ткани довольно гибок и его можно разорвать на части без особого труда. Вообще говоря, не ясно, почему мягкая стеклянная ткань, пропитанная смолой, приобретает такие замечательные свойства. Причина этого заключена в прочности стеклянных волокон. Так, известно, что предел прочности при растяжении отдельного стеклянного волокна может достигать $28\ 000\ \text{кг/см}^2$. Практически в среднем эта величина несколько снижается, примерно до $17\ 500\ \text{кг/см}^2$.

Свойства исходных компонентов полиэфирной смолы и стеклянных волокон, а также стеклопластика, полученного на их основе, приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Механические свойства полиэфирной смолы, стеклянных волокон и стеклопластика на их основе

| Показатель | Полиэфирная смола | Стеклянные волокна | Стеклопластик |
|---|-------------------|--------------------|---------------|
| Модуль при растяжении $\cdot 10^{-6}, \text{кг/см}^2$ | 0,0413 | 0,735 | 0,226 |
| Предел прочности при растяжении, кг/см^2 | 630 | 17 500 | 3654 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 1,7 | 2,4 | |

Таким образом, совмещая два материала (полиэфирную смолу и стеклоткань), жесткость которых (по модулю при растяжении), соответственно, равна $4,13 \cdot 10^4$ и $7,35 \cdot 10^5$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$, получают стеклопластик с жесткостью $2,26 \cdot 10^5$ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$.

Как произошло это изменение, можно показать на следующем примере. Если взять толстую телефонную книгу и, не сдавливая ее, попытаться согнуть, то листы, скользя один по другому, не будут препятствовать этому. Если же сдавить книгу, исключив возможность скольжения листов друг по другу, или тем более склеить между собой все листы, то книга станет жесткой как доска. Как видно из таблицы, предел прочности при растяжении смолы после ее армирования стеклотканью увеличился в пять раз. Повышенная прочность и жесткость стеклопластиков объясняет широкое применение этого материала в различных отраслях промышленности.

После кипячения в воде в течение 2 ч предел прочности при растяжении стеклопластика уменьшается на 20—25%.

Это происходит вследствие понижения прочности стеклянных волокон. Возникает вопрос: как же вода в течение довольно короткого времени проникает через слой полимера? Это обусловлено несколькими причинами. Смола достаточно полно смачивает лишь отдельные волокна, внутрь пучков смола просачивается плохо. Поэтому для улучшения качества стеклопластиков применяют различные способы очистки стеклоткани, стремясь повысить смачиваемость стекла⁸. Другая причина заключается в различиях коэффициентов термического расширения стекла и смолы. Усадка стекла составляет лишь $\frac{1}{10}$ или $\frac{1}{20}$ от усадки смолы. Различия в усадке могут привести в отдельных местах к отслаиванию смолы, а следовательно к просачиванию влаги. Кроме того, силы, действующие между смолой и стеклом или в самой смоле, могут вызвать местные разрывы в материале, через которые также проникает влага.

Прочность эпоксидных смол после аналогичных испытаний падает всего на 6—11%. Почему в этом случае происходит такое небольшое снижение прочности, объясняется следующим экспериментом⁸.

Если стеклянный прут с нанесенной на него полиэфирной смолой начать скручивать, то смола отделится от поверхности стекла. В аналогичном же опыте, но с заменой полиэфирной смолы на эпоксидную этого не происходит, что указывает на повышенную адгезию эпоксидной смолы к стеклу. К этому следует добавить меньшую по сравнению с полиэфирной усадку эпоксидной смолы. Все это объясняет повышенную стойкость в воде стеклопластиков на основе эпоксидных смол.

Что же происходит, когда к материалу с таким сложным строением, как у стеклопластика, прикладывают внешнюю силу? Стеклоткань состоит обычно из плетеных слоев, уложенных друг на друга. Поскольку смола обладает меньшей жесткостью, чем стекло, то приложение растягивающего усилия вызовет деформацию смолы, сдерживаемую стеклянными волокнами. С повышением нагрузки в прилегающих к волокнам слоях или по поверхности волокна может произойти растрескивание. Дальнейший рост нагрузки приводит к смещению волокон, вследствие чего возникнут макротрещины, и стеклопластик разрушится. Волокна в стеклоткани обычно ориентированы в одном или двух направлениях. Поэтому бóльшая или меньшая прочность материала зависит от направления действия силы. Предложены уравнения, по которым можно рассчитать напряжения, возникающие в материале⁴.

Одной из причин широкого распространения стеклопластиков является их сопротивление ползучести. При обычных температурах сами стекловолокна не проявляют ползучести. Поскольку смола более податлива, то ползучесть может происходить лишь путем сдвига между волокнами или отдельными слоями. Различные слои стеклоткани не располагаются параллельно один над другим, как листы в телефонной книге, а зацепляются друг за друга, подобно зубчатым колесам. Это способствует повышению сопротивления ползучести. Однако в действительности стеклопластики на основе полиэфирной или эпоксидной смол все же способны проявлять ползучесть¹⁴. Поэтому при работе с ними необходимо учитывать эту возможность. Температура повышает ползучесть стеклопластиков, так же как и обычных ненаполненных полимеров.

Изделия, используемые в различных конструкциях, обычно скрепляются между собой болтами, поэтому необходимо знать, какое влияние на прочность конструкции оказывают имеющиеся в ней отверстия. Один из методов учета влияния отверстий заключается в экспериментальном определении предела прочности при растяжении специальных образцов с отверстием посередине. Образец с отверстием выдерживает меньшую нагрузку, чем цельный образец.

Страус¹³ исследовал влияние размеров и формы отверстия на прочность стеклопластиков. Он установил, что с увеличением диаметра отверстия предел прочности при растяжении снижается. Отверстие диаметром в 1,6 мм снижает предел прочности при растяжении приблизительно на 5—10%, а отверстие диаметром 25,4 мм уже на 50% (рис. 40). Большое влияние также оказывает форма отверстия. Отверстие в форме эллип-

са, большая ось которого расположена поперек образца, снижает предел прочности образца сильнее, чем эллиптическое отверстие, большая ось которого совпадает с направлением растяжения образца. Очевидно, что относительный размер и форма отверстий значительно влияют на прочность всей конструкции. Конструкторы должны учитывать этот фактор; не следует допускать действия максимальных напряжений в сечениях, где имеются отверстия.

Пластмассы лишь начинают применять в строительстве. Наиболее широко их используют в производстве труб и панелей из стеклопластиков на основе полиэфирного связующего³. Одна из причин ограниченности распространения пластмасс состоит в том, что мы еще очень мало знаем об их свойствах, чего нельзя сказать о традиционных материалах с длительной историей их использования. Один из методов получения необходимой информации состоит в проведении обширных эксплуатационных испытаний различных пластмасс, предназначенных для тех или иных конкретных применений. Другой подход заключается в изучении основных закономерностей поведения материалов в процессе лабораторных испытаний и в понимании проявления реологических свойств полимеров под действием напряжений, возникающих в изделиях в условиях эксплуатации. Установленные таким образом наиболее общие закономерности не только позволят более точно предсказывать поведение материалов в различных условиях, но также станут основой для создания в будущем новых материалов с лучшими свойствами.

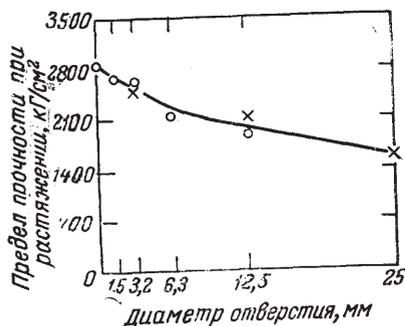


Рис. 40. Влияние диаметра отверстия на прочность стеклопластика на основе полиэфирной смолы.

Отношение диаметра отверстия к толщине образца:

о—0,143; х—0,250.

Пластики лишь начинают применять в строительстве. Наиболее широко их используют в производстве труб и панелей из стеклопластиков на основе полиэфирного связующего³. Одна из причин ограниченности распространения пластмасс состоит в том, что мы еще очень мало знаем об их свойствах, чего нельзя сказать о традиционных материалах с длительной историей их использования. Один из методов получения необходимой информации состоит в проведении обширных эксплуатационных испытаний различных пластмасс, предназначенных для тех или иных конкретных применений. Другой подход заключается в изучении основных закономерностей поведения материалов в процессе лабораторных испытаний и в понимании проявления реологических свойств полимеров под действием напряжений, возникающих в изделиях в условиях эксплуатации. Установленные таким образом наиболее общие закономерности не только позволят более точно предсказывать поведение материалов в различных условиях, но также станут основой для создания в будущем новых материалов с лучшими свойствами.

РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ

Представьте себе, что вы сжали пластмассовую прокладку. Если не превышен предел текучести, то материал будет упруго сопротивляться действию приложенной силы. Кинетические

единицы полимера находятся в колебательном движении, интенсивность которого зависит от температуры. С возникновением течения общее движение частиц будет преимущественно направлено в сторону снижения напряжений, что уменьшит сопротивление прокладки. С ростом температуры ускоряются колебания частиц, повышается текучесть и снижается срок службы изделия. Текучесть можно уменьшить, вводя в полимер наполнители или сшивая молекулярные цепи. Один из наиболее простых методов снижения текучести состоит в уменьшении толщины прокладки. Смысл этого станет ясным, если рассмотреть течение материала между параллельными плоскостями. С уменьшением расстояния между плоскостями возрастает сопротивление течению.

Пластмассовая пробка или навинчивающийся колпачок—это наиболее типичные примеры деталей, для которых особенно существенен процесс релаксации напряжений. В зависимости от содержимого бутылки под пробку иногда кладут прокладку, которая играет роль уплотнителя между поверхностью бутылки и внутренней поверхностью пробки. Релаксация напряжения происходит как в днище пробки, так и в винтовой нарезке.

Если пробка одета на стеклянную бутылку, то важна лишь релаксация напряжений в пробке. Если же бутылка пластмассовая, то следует рассмотреть релаксацию напряжений и в пробке, и в теле бутылки.

В различных местах пробки и бутылки действуют различные по характеру напряжения (рис. 41). В витках нарезки этих деталей действуют сдвиговые силы, стремящиеся срезать виток у основания. Кроме того, действуют силы, вызывающие изгиб витков подобно изгибу консольной балки. Дно пробки находится под действием изгибающих сил; в месте же контакта бутылки и пробки возникают силы, сжимающие материал. Верхняя часть горловины бутылки также сжимается, а в теле пробки—между винтовой нарезкой и дном—действуют растягивающие силы. Все эти силы способствуют течению материала и поэтому вызывают ослабление затяжки пробки.

Выбор правильной конструкции может устранить некоторые неприятности, связанные с действием этих сил. При утолщении профиля винтовой нарезки уменьшаются напряжения, вызванные действием изгибающих сил. Для снижения

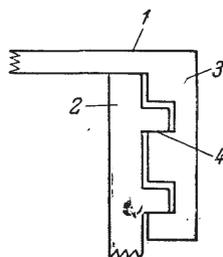


Рис. 41. Усилия, возникающие при закрывании бутылки:

- 1—изгиб; 2—сжатие;
3—растяжение;
4—сдвиг.

напряжений сдвига делают более широким основание нарезки. Винтовая нарезка пробки, доходящая до самого дна, практически исключает участок, на котором действуют растягивающие усилия. Винтовую нарезку на бутылке можно расположить совсем близко от конца горловины и тем самым уменьшить участок, подвергающийся сжатию. Пробку можно сделать так, чтобы верхняя часть бутылки прижималась к ее боковой стенке. Это ограничит до минимума прогиб дна пробки. При этом место контакта будет работать как уплотнение.

Во многих случаях в качестве уплотнения используют пластмассу, покрытую бумагой. Пробки для стеклянных бутылок, изготовленные из жестких пластиков, если их чересчур энергично завертывать, могут раскалываться. Если же пробки и бутылки изготовлять из мягких материалов, то до разрушения заметно деформируется винтовая нарезка, ограничивая тем самым прилагаемые напряжения.

Наибольшее количество экспериментальных данных по ползучести пластмасс получены в условиях растяжения и сжатия. В случае малых деформаций кривые ползучести, построенные в координатах напряжение—деформация, совпадают при сжатии¹ и растяжении. В случае больших деформаций напряжения, возникающие при сжатии, выше, чем при растяжении. Поэтому, если отсутствуют необходимые данные по ползучести при сжатии, то можно вести расчет, воспользовавшись данными, полученными в условиях растяжения. Расчет в этом случае проводится «в запас». Кроме того, при сжатии увеличивается площадь, воспринимающая нагрузку, а при растяжении эта площадь уменьшается, что также повышает надежность предполагаемого расчета.

НАПРЯЖЕНИЯ РАСТРЕСКИВАНИЯ

Если тонкую полоску листового полиметилметакрилата положить в мензурку с ацетоном, то полимер размягчится и постепенно растворится. В этом нет ничего удивительного, ибо ацетон хорошо растворяет полиметилметакрилат. Теперь ту же тонкую полоску полиметилметакрилата согните дугой и подставьте ее с внешней стороны под пары ацетона. Спустя одну-две секунды полоска разлетится вдребезги. Этот пример ярко показывает эффект растрескивания материала, в котором имеются напряжения, под действием окружающей среды. Подобные явления присущи не только полиметилметакрилату. В присутствии хороших растворителей так ведут себя многие полимеры. Толуол—менее хороший растворитель для полиметилметакрилата по сравнению с ацетоном. Поэтому если

проделать аналогичный опыт, подвергая согнутую полоску полиметилметакрилата действию паров толуола, то до растрескивания образца пройдет значительно более длительное время. Если напряжения в образце возникли не за счет приложения внешней силы, а, например, при его изготовлении, то растрескивание под действием внешней среды появится еще позже. Некоторое время тому назад автор занимался дистилляцией толуола в металлической колонке, в которой были сделаны стеклянные смотровые окна. Чтобы обеспечить хорошие условия световой изоляции была устроена рама, причем вторая ее половина изготовлялась из полиметилметакрилата. Можно было бы ожидать, что такая конструкция сможет просуществовать лишь в течение нескольких часов. Растрескивания удалось избежать, устранив внутренние напряжения. Из пластмассовых листов вырезали заготовки требуемой формы и просверлили в них отверстия. Затем в течение определенного времени листы подвергли отжигу при температуре несколько меньшей температуры плавления материала, после чего листы медленно и равномерно охладили. Подготовленные таким образом листы соединили болтами со второй половиной рамы и неплотно зажали гайками. Эта колонна работала в течение года и никакого растрескивания не наблюдалось. Другими словами, растрескивания не произошло потому, что отсутствовали внутренние напряжения. Все напряжения, возникшие в процессе производства, были устранены при отжиге.

Наиболее подробно исследовалось растрескивание полиэтилена. Ниже рассматриваются основные закономерности этого процесса, согласно данным Говарда⁷.

Существуют три вида хрупкого разрушения полиэтилена: растрескивание под влиянием окружающей среды, термическое растрескивание и усталостное разрушение. Растрескивание под влиянием окружающей среды связано с химическим разрушением полимерного материала; термическое растрескивание вызывается повышением температуры, а усталостное разрушение возникает в результате переменных напряжений или деформаций. Чтобы под влиянием окружающей среды произошло растрескивание, необходимо наличие трех совместно действующих факторов: микротрещин на поверхности материала, активно воздействующих агентов и напряжений. Разрушение материала происходит в том случае, когда суммарные напряжения, вызывающие образование трещин, превышают когезионную прочность. В этом случае трещины прорастают по местам наименьшего сопротивления. Возможно это происходит по границам кристаллитных областей.

Процессы растрескивания под действием окружающей среды связаны с большим числом переменных факторов, относящихся как к полимеру, так и к окружающей его среде. Так, важную роль играет средний молекулярный вес. Установлено, что с уменьшением молекулярного веса возрастает склонность к растрескиванию. Действительно, более длинные полимерные цепи пересекают большее количество кристаллитных областей, образуя как бы мостики, проходящие через границы этих областей и затрудняющие прорастание трещин. Именно этим можно объяснить, почему полипропилен обладает повышенным по сравнению с полиэтиленом сопротивлением растрескиванию. В среднем молекулярный вес полипропилена выше, чем полиэтилена. Молекулярно-весовое распределение также сильно влияет на напряжения растрескивания. Это может быть доказано испытанием на растрескивание образцов полиэтилена, содержащих различные количества низкомолекулярных фракций. По мере увеличения содержания низкомолекулярных фракций повышается склонность к растрескиванию. Аналогичное влияние оказывает увеличение степени кристалличности. Так, если полиэтилен быстро охладить, то напряжения растрескивания уменьшаются. Если же охлаждение проводить медленно, так чтобы существовали благоприятные условия для кристаллизации, то склонность к растрескиванию увеличивается. Наряду с этим определенное влияние оказывает размер кристалла. Рост кристаллов способствует увеличению жесткости материала и облегчает наступление растрескивания, так как при одной и той же деформации напряжения тем больше, чем жестче материал. Конечно, растрескивание может происходить и в отсутствие внешней силы, поскольку при литье под давлением или любым другим методе переработки в изделиях могут возникать внутренние напряжения. Влияние ориентации, возникающей в материале при переработке, уже рассматривалось на примере экструзии труб, при которой полимер ориентировался в продольном направлении, тем самым способствуя образованию в образце трещин.

Очень важна химическая природа среды. В наиболее активных и хорошо смачивающих средах растрескивание происходит быстрее. Кроме активности растворителя важным фактором является температура. Наиболее интенсивно растрескивание происходит при средних температурах. Если увеличить температуру при невысоких напряжениях, то раньше, чем наступит растрескивание, может произойти отжиг. В результате получится изделие, свободное от напряжений.

Предложены самые разнообразные методы для оценки условий растрескивания. Наибольшей известностью пользуется метод, разработанный Де Костом, Мальмом и Уолдером². Согласно этому методу, небольшие полоски полиэтилена изгибают и вставляют в специальную рамку (рис. 42). Рамка с образцами погружается в реагент и измеряется время до момента растрескивания. В зависимости от типа полимера или окружающей его среды до растрескивания может пройти и минута, и многие годы. Этот метод наиболее широко используется для испытаний полиэтилена низкого давления и совсем неприменим для жестких материалов, так как при их изгибе возникают чрезмерно большие напряжения. В связи с простотой методики испытаний и используемых приспособлений этот метод широко применяют в качестве контрольного и проверочного вида испытаний. Одной из основных трудностей при проведении испытаний по этому методу является приготовление образцов, так как условия формования образцов оказывают сильное влияние на результаты испытаний.

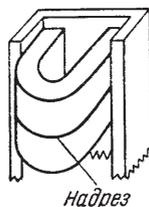


Рис. 42. Испытание полосок на растрескивание.

Говард, применяя указанную выше методику, проверил действие более чем двухсот различных реагентов на растрескивание полиэтилена. Он показал, что многие реагенты, которые обычно не считают опасными, тем не менее оказывают неблагоприятное действие на полиэтилен. Однако, улучшая состав композиций, подбирая соответствующие методы формования и правильно конструируя изделия, удастся существенно снизить склонность полиэтилена к растрескиванию. С той же целью применяют различные сополимеры и смеси полимеров.

ДРУГИЕ ВИДЫ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Нагревание. Мы уже отмечали, что действие температуры вызывает в полимерах более активное движение молекулярных групп и это повышает текучесть материала. Проведение испытаний при повышенных температурах позволило нам предсказать поведение материала (ползучесть и релаксацию напряжений) в условиях долговременных испытаний при пониженных температурах. Однако повышать температуру следует осторожно, поскольку длительное нагревание может ускорить старение полимера, т. е. вызвать иные эффекты, нежели те,

которые ожидалось. Нагревание по-разному влияет на различные полимеры. Полиолефины в присутствии воздуха деструктурируют. Процессы деструкции замедляются при добавлении в композицию антиоксидантов. Поливинилхлорид при нагревании разлагается с выделением хлористого водорода. Этот процесс также можно замедлить, вводя в полимер соответствующие стабилизаторы. Испытания этих полимеров при повышенных температурах следует проводить, надежно стабилизируя композиции. При тепловом старении некоторые силиконовые смолы, находящиеся в закрытых емкостях, становятся клейкими. Процесс старения этих полимеров на воздухе протекает значительно медленнее. Полиуретаны при разложении значительно теряют в весе за счет образования газообразных продуктов. При этом свойства оставшегося полимера сохраняются полностью без изменений. Процесс теплового старения этого полимера можно охарактеризовать периодом полураспада. Периодом полураспада (этот термин заимствован из теории радиоактивного распада) называют время, за которое разлагается половина по весу полимера, имеющегося в данный момент времени.

Некоторые полимеры, особенно в присутствии воздуха, структурируются, образуя более хрупкие нерастворимые вещества. Такой процесс наиболее характерен для пластмасс на основе олеосмол. Эти материалы содержат катализаторы, способствующие структурированию, происходящему при образовании отверждающихся покрытий. Подобным же образом добавление перекисей и нагревание приводят к сшиванию полиолефинов. Под влиянием температуры в полимерах, кроме описанных химических превращений, происходит ряд физических явлений. При нагревании осуществляется кристаллизация и рост кристаллов. Эти процессы могут усложнить предсказание поведения полимеров экстраполяцией данных, полученных при высоких температурах в условиях кратковременных испытаний.

Переходы в полимерах соответствуют определенным температурам. При экстраполяции экспериментальных данных следует избегать переходов через эти критические точки.

Радиация. Облучение ультрафиолетовыми лучами может весьма неблагоприятно отражаться на свойствах пластмасс. Под действием ультрафиолетовых лучей обычно усиливаются окисление и деструкция и повышается хрупкость материалов. Фотостабилизаторы, действующие как антиоксиданты, поглощают часть энергии излучения, снижая ее отрицательное воздействие. Пигменты отражают или рассеивают часть радиации.

Радиоактивное излучение вызывает деструкцию полимеров. Однако при правильном выборе радиоактивного излучения можно добиться и улучшения некоторых свойств. Например, интенсивное облучение полиэтилена потоком электронов вызывает деструкцию полимера. Но при облучении полиэтилена небольшими дозами происходит сшивка полимерных цепей, при этом их гибкость сохраняется, а возможность развития течения устраняется. Все это приводит к повышению прочности и теплостойкости полимера.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА КОНСТРУИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЛАСТМАСС

Конструктор, проектирующий изделие из пластмассы, должен в первую очередь установить, какие силы действуют на это изделие. Кроме того, он должен учесть скорость приложения этих сил, что особенно важно в случае ударных нагрузок. Длительность действия сил определяет развитие ползучести или ход процесса релаксации напряжений. Большое влияние на работоспособность изделия могут оказывать такие внешние факторы, как температура, излучение, действие химических реагентов и абразивный износ.

Однако влияние всех этих факторов можно значительно ограничить правильным подбором материала.

Следует отметить, что более дорогостоящие пластмассы в конкретных условиях их применения могут оказаться самыми дешевыми, поскольку они могут обладать повышенным сопротивлением по отношению к действию определенной внешней среды. Даже один и тот же полимер может выпускаться в модификациях, различных по составу композиции, молекулярному весу и структуре.

Условия переработки полимеров могут оказывать сильное влияние на их физические свойства. Чрезмерное повышение температуры при экструзии или литье под давлением может привести к термическому разложению полимера. Течение в литьевой форме определяет условия ориентации, поэтому, изменяя конструкцию формы, можно и улучшить, и ухудшить свойства изделия. Скорость охлаждения изделия вследствие различия в процессе кристаллизации обуславливает изменение его прочностных свойств. Большинство из этих факторов удается выбирать оптимальными, исходя из результатов испытаний готовых изделий.

Учтенный при конструировании коэффициент запаса помогает преодолеть непредвиденные обстоятельства, возникающие

в связи с изменением структуры материала, прилагаемых нагрузок или свойств окружающей среды. Коэффициенты запаса принимаются максимальными в тех случаях, когда разрушение изделия приводит к наиболее тяжелым последствиям. Так, замена лопнувшей водопроводной трубы, установленной в стене жилого дома, обойдется значительно дороже, чем замена трубы, уложенной в ирригационном канале. Когда разрушение конструкции связано с возможностью человеческих жертв, то принимаются еще более высокие значения коэффициентов запаса. Как вы думаете, что прочнее, канаты, на которых установлена площадка с малярами, или тросы, за которые держится спортсмен на водяных лыжах?

Тысячи применяемых композиций и сотни различных условий эксплуатации изделий казалось бы предстают перед конструктором в виде перевозданного хаоса. Однако тысячи инженеров и ученых пытаются привести этот хаос в строгую систему. Для различных видов пластмасс предложено множество эмпирических соотношений, однако наибольший интерес представляет установление наиболее общих правил и закономерностей, потому что, когда вскрываются основные общие закономерности, наибольшую выгоду от этого получает промышленность. И для выяснения этих закономерностей очень важно знать реологические свойства полимеров.

Литература

1. Ваер Е., Кнох J. R., Линтон T. J., Маиер R. E., SPE Journal, 16, 396 (1960).
2. De Coste J. B., Malm F. S., Wallder V. T., Ind. Eng. Chem., 43, 117 (1951).
3. Dietz A. G. H., SPE Journal, 16, 391 (1960).
4. Fisher L., Mod. Plast., 37, № 10, 120 (June 1960).
5. Formo J., Isleifson R., SPE Journal, 15, 627 (1959).
6. Gloor W. E., Mod. Plast., 28, № 3, 111 (Nov. 1960).
7. Howard J. B., SPE Journal, 15, 397 (1959).
8. McGarry F. J., Division of Paint, Plastics and Printing Ink Chemistry of American Chemical Society, 18, № 1, 131 (April 1958).
9. Nielsone L. E., Wall R. A., Richmond P. G., SPE Journal, 11, № 7, 22 (Sept. 1955).
10. Sanson L. F., SPE Journal, 15, 418 (1959).
11. Seymour R. B., Mod. Plast. Encyclopedia, 38, № 1A, 522 (Sept. 1960).
12. Sonneborn R., Mod. Plast. Encyclopedia, 38, № 1A, p. 530 (Sept. 1960).
13. Straus E. L., SPE Journal, 16, 894 (1960).
14. Van Antwerp E., Plastics Technology, 6, № 6, 44 (1960).

◆ ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аморфные полимеры 30, 65 сл.
температура плавления 31
Андрате и де Гусман уравнение
вязкости 79, 106
Армированные пластмассы 180 сл.
Аррениуса
уравнение 25
формула 99
Ацетат целлюлозы
входовой эффект 34
вязкость и температура 37
единицы течения и напряже-
ние сдвига 36
кривые течения 33, 34
- Бенбери смеситель 110 сл.
Бентониты 158, 159
Бингама тело
зависимость вязкости от ско-
рости сдвига 35
кривые течения 14
Буссинеска уравнение 126
- Вайссенберга* эффект 44 сл.
Вальцевание 111 сл.
Ванда уравнение 76
Ван-дер-Ваальса силы 32
Вискозиметр
«Брукфельд» 21
капиллярный 38, 39
ротационный 13, 14, 38
- Время
запаздывания 41, 63
релаксации 64, 65
- Вязкость 9, 20, 99 сл.
ацетата целлюлозы 37
временные эффекты 40 сл.
и давление 25 сл., 39 сл.
и концентрация 75 сл.
и молекулярный вес 101
- Вязкость
и скорость сдвига 35, 79 сл.,
106 сл.
и температура 25 сл., 37 сл.,
79 сл., 106
ньютоновской жидкости 20
относительная 77, 100
поливинилхлорида 102
полиметилметакрилата 37
полистирола 37, 40, 99
полиэтилена 37, 42
полиэфиров 42
приведенная 98, 100
— логарифмическая 99, 100
растворителя 100
растворов разбавленных 97 сл.
смеси 28
удельная 100
уравнение *Андрате и де Гус-*
мана 79, 106
— *Эйнштейна* 75
характеристическая 98, 100 сл.
этилцеллюлозы 37
- Газы в жидкости 88 сл.
Гидрозоли 81 сл.
Головки
кабельные 131
кольцевые 131
пленочные 131
трубные 131
щелевые 130
экструзионные 130 сл.
- Давление 18
и вязкость 25 сл., 39 сл.
Дарнелла и Моля уравнение 119
Диаграммы формирования 145 сл.
Дилатансия 8, 15, 80

- Дилатантная система 171
 зависимость вязкости от скорости сдвига 35
 кривые течения 14
- Дисперсии 155 сл., 159 сл.
 виды 73
 классификация 73 сл.
 полимеров 71 сл., 150 сл.
- Дымы 86 сл.
- Жидкости** 54
 ньютоновские 14, 16 сл.
 — зависимость вязкости от скорости сдвига 35
- «Загустители» 161
- «Загущение»
 под действием сдвига 8
 раствора 80
- «Закалка» 68
- Законы**
 Гука 12
 Ньютона 12
 Пуазейля 12
 степенной 104
 Эйнштейна 97, 98
- Индекс расплава** 39
- Испытание**
 на изгиб 53 сл.
 на кручение 54
 на растяжение 52 сл.
- Каландр** 114
 двухвалковый 114
 прогиб валков 115
 четырехвалковый 114
- Каландрование** 114 сл.
- Кельвина** модель 63, 64
- Коллоид защитный** 81
- Коллоидные**
 дисперсии 71
 частицы 72
- Композиции, составление** 110 сл.
- Конструирование изделий из пластмасс** 173 сл., 191 сл.
- Конформации молекул** 95 сл.
- Коэффициенты**
 запаса 191, 192
 «незнания» 180
 трения 56
- Краски**
 нанесение кистью 160 сл. оценки технологических свойств 103
- Кривые течения** 33 сл.
 ацетата целлюлозы 33, 34
 дилатантной системы 14
 методы анализа 35 сл.
 тела Бингама 14
 — псевдопластичного 14
- Кристаллизация** 67
- Кристаллические полимеры** 30, 58, 65, 66 сл.
 плавление 31, 32
 размягчение 31
 растворение 151, 152
 физические свойства 68 сл.
 хрупкость 70
- Латекс** 81, 155
- Литье под давлением** 131 сл.
 диаграмма минимального цикла литья 148
 — формования 145 сл.
 заполнение формы 140
 ориентация 144 сл.
 охлаждение формы 140
 подпрессовка 144
 применяемые полимеры 140 сл.
 продолжительность цикла 147 сл.
 режимы формования 146
 «сварка» потоков 139
 скорость сдвига 43
 термический к. п. д. 141 сл.
 течение материала в форме 138, 139
- Литьевая машина**
 поршневого типа 132, 134, 137
 разделители расплава 133 сл.
 с червячной пластикацией 134 сл.
 цилиндр 132 сл.
 элементы 131, 132 сл.
- Литьевые формы** 132, 138 сл.
- Максвелла**
 модель 63, 64
 твердость 54
- Максвелла и Скалора** экструдер 46
- Мешалки** 151
- Модели** 63 сл.
 механические 63
 Кельвина 63, 64
 Максвелла 63, 64
 электрические 63
- Модуль**
 упругости 52
 Юнга 52

- Молекулярновесовое распределение 42 сл., 59 сл.
 Молекулярный вес 58 сл.
 и вязкость 101
 методы определения 62
 «средневязкостной» 101
 Монодисперсные полимеры 60
Муни уравнение 76
- Нагревание полимеров 189 сл.
 Наполнители 180
 Напряжения
 внутренние 65
 растрескивания 188, 189
 сдвига 17 сл.
 Напыление 161 сл.
 «в кипящем слое» 86
 газопламенное 162
 горячее 162
- Ньютона*
 гипотеза 21, 22
 «начала» 20, 24
 «следствия» 22, 23
 теория 20
- Ньютоновские жидкости 14, 16 сл.
 временные эффекты 16
 вязкость 20
 кривые течения 14
- Окувание горячее 165
 Олеосмолы 150
 Органозоли 82 сл., 156
 концентрация растворителя 82
 Ориентация 144 сл.
 продольная 177
 Относительный объем полимера 143
- «Память» полимера 64
 Период полураспада полимеров 190
 Печать 169 сл.
 глубокая 170
 многоцветная 170
 флексография 169
- Плавление полимеров 30 сл.
 Пластигели 84 сл., 158 сл.
 Пластизоли 83 сл., 157
 напыление 162
 Плотность 57
 Покрытие, нанесение
 накатывающим роликом 168
 окуванием 163 сл.
 поливом 163 сл.
- Покрытие, нанесение
 раскладывающим ножом 167 сл.
 реверсивным роликом 168, 169
 Ползучесть 56 сл.
 полимеров 173 сл., 186
 стеклопластика 183
 Полидисперсные полимеры 60
 Полиизобутилен, деформирование
 в вискозиметре 42
 Полиметилметакрилат
 вязкость и температура 37
 коэффициент трения по стали 120
 Полипропилен
 индекс расплава 39
 отношение вязкостей 39
 переход первого рода 69
 Полистирол
 выделение тепла
 вязкость 40, 99
 индекс расплава 39
 относительный объем 144
 отношение вязкостей 39
 производительность литья 141
 температурная зависимость
 вязкости 37
 теплопроводность 141
 ударная прочность 145
 усадка 144
 Полиэтилен 67
 время запаздывания деформации 41
 выделение тепла 142
 вязкость 42
 индекс расплава 39
 коэффициент трения по стали 120
 молекулярный вес 61
 относительный объем 145
 отношение вязкостей 39
 переход первого рода 69
 пластическое разрушение 179
 производительность литья 141
 прочностные свойства 69
 разбухание экструдата 45
 растрескивание 188
 температурная зависимость
 вязкости 37
 теплопроводность 141
 ударная прочность
 усадка 144
 хрупкое разрушение 179, 187
 энергия активации течения 37

- Полиэфирная смола, механические свойства 181
- Предел прочности 53
текучести 14, 53
- Приборы реологические 13
- Псевдопластичное тело 15
зависимость вязкости от скорости сдвига 35
кривые течения 14
- Псевдопластичность 8
- Разбавитель 154
- Разбухание расплава 45
- Разделитель расплава, или полилайнер 134
- Разжижение 8
- Разрушение латекса 81
полимера 46
расплава 46 сл.
- Расплавы полимеров, переработка 109 сл.
- Растворы 159 сл.
истинные 71
концентрированные 101 сл.
полимеров 14, 92 сл., 152 сл.
разбавленные 98 сл.
- Расширение экструдата 45, 46
«Расщепление» покрытия 171
- Ри—Эйринга* уравнение 80 сл., 105
- Рейнольдса* число 16
- Релаксация напряжений 184 сл.
- Реология 5, 8, 11 сл.
и пластизоли 84
и строение молекул 44
- Роквелла* твердость 54
- Роувела* и *Финлейсона* уравнение 126
- Силы Ван-дер-Ваальса 32
- «Свободный объем» 25
- Силы Ван-дер-Ваальса 32
- Скорость охлаждения 68
сдвига 19 сл.
— и вязкость 106 сл.
- Смеси жидкостей 28 сл.
- Смеситель Бенбери 110 сл.
трехвалковый 158
- Смещение интенсивное 110
экстенсивное 110, 112
- Сопла 136 сл.
с внутренней сферой 138
с обратным конусом и шаровым клапаном 137
смесительные 138
- Сопрогивление абразивному износу 55 сл.
процарапыванию 55
- Спекание 165 сл.
- Спектр времен релаксации 64
- Стеклопластики механические свойства 181, 183, 184
ползучесть 183
- Стеклоянное волокно, механические свойства 181
- Строение молекул 57 сл.
- Структура 57
- Суини* и *Джеклера* эффект 79
- Сферолиты 67
- Твердость 54 сл.
по Максвеллу 54
по Роквеллу 54
- Твердые полимеры 51 сл., 65
- Текучесть 20
материала 42
смеси 28
- Тело Бингама 14, 15
- Температура и вязкость 25 сл.
перехода второго рода 66
- Температуропроводность 141
- Теории Ньютона 20
Эйринга 25, 26 сл.
- Тепловое старение полимеров 190
- Термопластичные и термореактивные полимеры 33
- Течение вязкое, энергия активации 37
ламинарное 16
ньютоновское 20, 24
полимеров 51
турбулентное 16
уравнение Эйринга 28, 36
«холодное» 57
- Тиксотропия 38
- «Точка» размягчения 66
- Трубы 176 сл.
«запотевание» 178
изменение напряжения во времени 180
пластическое разрушение 178, 179

Трубы
хрупкое разрушение 178, 179
Туманы 87 сл.

Ударная прочность 54
Удлинение при разрыве 53
Уравнение

Аррениуса 25, 99
Буссинеска 126
Ванда 76
вязкости Андраде и де Гус-

мана 79, 106
Дарнелла и Моля 119

Муни 76
Ри—Эйринга 80 сл., 105
Роувела и Финлейсона 126

Штаудингера 98

Эйнштейна 75

Эйринга 28, 36

Усадка полимеров 143 сл.

Усталость 56

Физические свойства полимеров
52 сл.

Форма молекул 58

Формы литьевые 138 сл.

Фрикционные свойства 56

Центробежное литье 166 сл.

Цикл формования 145

Червяк

с вакуумной зоной 127

характеристики 124, 125

элементы 116

Число Рейнольдса 16

Шаровые мельницы 156

Штаудингера уравнение 98

Эйнштейна

закон 75, 97, 98

уравнение вязкости 75

Эйринга

теория 25, 26 сл., 28

уравнение 28, 36

Экструдер 116

Максвелла и Скалора 46

моделирование 127 сл.

оптимальный режим работы
117

элементы 116

Экструзия 116 сл.

«вынужденный» поток 123

вытяжка экструдата 131

«голодание» дозирующей зоны
121

— зоны гомогенизации 127

движение расплава полимера
122 сл.

— твердых частиц 119 сл.

диаграмма распределений скоро-

стей 118

и разбухание экструдата 131

объемный расход 123

поток под давлением 123

«противоток» 117, 123

— производительность 124

профили скоростей потока 118

степень сжатия 121 сл.

суммарный расход 124

утечка материала через коль-

цевой зазор 124

этилцеллюлозы 38

Энергия активации

молекул 27

течения полиэтилена 37

— этилцеллюлозы 37

Этилцеллюлоза

вязкость и температура 37

экструзия 38

энергия активации течения 37

Эффекты

Вайссенберга 44 сл.

каландровый 115

поверхностный процарапыва-

ния 55

пристенные 72

разжижения 80, 106

снижения вязкости 79

Суини и Джекклера 79

упаковки твердых частиц 80

Юнга модуль 52

◆ СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| Предисловие редактора | 5 |
| Предисловие автора | 8 |
| Глава I. Введение в реологию | 11 |
| Глава II. Ньютоновские жидкости | 16 |
| Глава III. Плавление полимеров | 30 |
| Глава IV. Твердые полимеры | 51 |
| Глава V. Дисперсии полимеров | 71 |
| Глава VI. Растворы полимеров | 92 |
| Глава VII. Переработка расплавов полимеров | 109 |
| Глава VIII. Применение полимеров в растворах и дисперсиях | 150 |
| Глава IX. Конструкции из пластмасс | 173 |
| Предметный указатель | 193 |

◆

◆ Э. Т. СЕВЕРС

РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Издательство «Химия», М., 1966 г.
200 с. УДК 678.01

◆ Редактор *А. А. Рогайлина*
Технический редактор *М. Э. Басина*
Художник *Юр. Сигов*
Корректоры *С. Л. Федотова, Н. А. Ваничкова*

◆ Подписано к печати 18/II 1966 г.
Формат бумаги $60 \times 90^{1/16} = 12,5$ печ. л.—6,25 бум. л.
Уч.-изд. л. 10,67. Тираж 6500 экз. Цена 94 коп.
Типогр. бум. № 2. Сов. тем. план 1966 г. № 120.
Зак. 1393.

◆ Московская типография № 21 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва, 88, Угрешская, 12