З. ТАДМОР, К. ГОГОС

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ переработки полимеров

PRINCIPLES OF POLYMER PROCESSING

ZEHEV TADMOR

COSTAS G. GOGOS

A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION

JOHN WILEY & SONS

NEW YORK · BRISBANE · CHICHESTER · TORONTO

67
Т-136

З. ТАДМОР, К. ГОГОС

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ переработки полимеров

Перевод с английского
под редакцией докт. техн. наук,
проф. Р. В. ТОРНЕРА

— 2905921 —

БИБЛИОТЕКА
МОСКОВСКОГО ИНСТИТУТА
ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

МОСКВА, «ХИМИЯ», 1984

УДК [678.023.3 + 678.027].001.57

Тадмор З., Гогос К.

Теоретические основы переработки полимеров. Пер. с англ. — М.: Химия, 1984. — 632 с., ил. — Нью-Йорк. 1979.

Рассмотрены современные представления о физической сущности технологических процессов переработки полимеров в готовое изделие; подробно описаны отдельные технологические стадии процессов, даны методы их математического описания.

Для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области переработки полимеров. Полезна преподавателям, аспирантам и студентам химико-технологических вузов.

632 с., 17 табл., 368 рис., список литературы 659 ссылок.

Т $\frac{2803090000\text{-}094}{050(01)\text{-}84}$ 94.84

© John Wiley & Sons, Inc. 1979.

© Перевод на русский язык. Издательство «Химия», 1984 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода 9

Предисловие 10

Часть I. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ 12

Глава 1. Введение в переработку полимеров 12

1.1. Обзор технологических методов и оборудования, применяемых при переработке полимеров 12

1.2. Анализ процессов переработки полимеров с позиций элементарных стадий 30

Литература 35

Глава 2. Природа полимеров 36

Литература 44

Глава 3. Структурообразование в полимерах 45

3.1. Формирование структуры 45

3.2. Морфология полимерного монокристалла 47

3.3. Надмолекулярная структура полимеров, кристаллизующихся из расплавов 52

3.4. Влияние температуры кристаллизации на кинетику кристаллизации и морфологию полимеров 54

3.5. Влияние давления на кристаллизацию 58

3.6. Деформационная кристаллизация и кристаллизация, вызванная течением 59

3.7. Влияние холодной вытяжки 64

3.8. Морфология аморфных полимеров 67

3.9. Экспериментальное определение молекулярной ориентации в полимерах 71

Литература 77

Глава 4. Поверхностные свойства 79

4.1. Поверхностное натяжение 79

4.2. Адгезия 82

4.3. Трение и износ 83

4.4. Трибоэлектричество 92

Литература 94

Часть II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ 96

Глава 5. Явления переноса 96

5.1. Уравнения сохранения 96

5.2. Математическое моделирование процессов переработки 112

5.3. Общие граничные условия и упрощающие предположения 115

5.4. Смазочная аппроксимация. Уравнение Рейнольдса 117

5.5. Константы переноса и термодинамические константы полимеров . . . 119

Задачи 129

Литература 132

Глава 6. Реология расплавов полимеров 133
6.1. Определяющие уравнения 134
6.2. Неньютоновское поведение расплавов полимеров 135
6.3. Определяющие уравнения расплавов полимеров 140
6.4. Линейная вязкоупругость 147
6.5. Обобщенная ньютоновская жидкость (ОНЖ) 153
6.6. Уравнение Криминейла—Эриксена—Филби (КЭФ) 158
6.7. Экспериментальное определение вязкости и коэффициентов разности нормальных напряжений 162
6.8. Продольное течение 169
Задачи 177
Литература 179

Глава 7. Теоретические основы смешения 181
7.1. Основные определения и механизмы смешения 181
7.2. Описание смесей 185
7.3. Макрооднородность 190
7.4. Текстура 193
7.5. Степень разделения и распределение степени разделения 194
7.6. Интенсивность разделения 197
7.7. Описание процесса смешения 198
7.8. Распределительное смешение 199
7.9. Ламинарное смешение 200
7.10. Функции распределения деформации 205
7.11. Распределение времен пребывания частиц жидкости в смесителе . . . 210
7.12. Обобщение функций распределения 213
7.13. Флуктуация состава во времени 213
Задачи 215
Литература 219

Часть III. **ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СТАДИИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ** 221

Глава 8. Механика движения сыпучих материалов 221
8.1. Значение сыпучих материалов в процессах переработки 221
8.2. Некоторые особые свойства сыпучих материалов 222
8.3. Агломерация 223
8.4. Круг Мора для напряжений 224
8.5. Уравнения равновесия 226
8.6. Линии предельного нагружения 227
8.7. Распределение давления в цилиндрических и конических бункерах . . 231
8.8. Гравитационное движение 234
8.9. Уплотнение материала 236
8.10. Движение в закрытых каналах 239
8.11. Движение, вызванное перемещением подвижных нормальных границ . 240
8.12. Установившееся движение, вызванное перемещением нормальных границ движущегося объема и осложненное торможением боковых стенок . . . 242
8.13. Установившееся вынужденное движение в прямоугольных каналах, вызванное трением стенок 245
Задачи 248
Литература 250

Глава 9. Плавление 251
9.1. Классификация методов плавления 251
9.2. Роль геометрии нагреваемого тела, граничных условий и физических свойств полимера при плавлении 256
9.3. Плавление полимеров за счет теплопроводности без удаления образующегося расплава 259
9.4. Отверждение или плавление листа из полимера (числовое решение методом конечных разностей) 267
9.5. Движущиеся источники тепла 276
9.6. Спекание 278
9.7. Плавление за счет теплопроводности при принудительном удалении расплава 280
9.8. Удаление расплава из очага плавления за счет движения нагретой пластины 281
9.9. Удаление расплава из зоны плавления избыточным гидростатическим давлением 294
9.10. Диссипативный разогрев и плавление при смешении 297
Задачи 299
Литература 302

Глава 10. Создание давления и перекачивание расплава 304
10.1. Классификация методов создания давления 304
10.2. Динамические способы создания давления за счет сил вязкого трения (течение между параллельными пластинами) 306
10.3. Червячный насос 317
10.4. Создание давления за счет сил вязкого трения (течение между непараллельными плоскостями) 329
10.5. Течение между двумя вращающимися валками 332
10.6. Создание давления за счет нормальных напряжений 340
10.7. Методы создания давления, в которых используются камеры с переменным объемом 346
10.8. Плунжерный экструдер 347
10.9. Течение расплава между двумя сближающимися параллельными дисками 349
10.10. Шестеренчатый насос 353
10.11. Двухчервячный экструдер с зацепляющимися червяками 355
Задачи 362
Литература 365

Глава 11. Смешение в процессах переработки 367
11.1. Области применения процесса смешения 367
11.2. Классификация смесителей 368
11.3. Ламинарное смешение реологических однородных жидкостей . . . 371
11.4. Ламинарное смешение реологических неоднородных жидкостей . . . 384
11.5. Гомогенизация 389
11.6. Диспергирование 391
11.7. Статические смесители 395
11.8. Вальцы 397
11.9. Смесители закрытого типа для интенсивного (диспергирующего) смешения 402
11.10. Одночервячные экструдеры 406
Задачи 413
Литература 416

Глава 12. Моделирование технологического оборудования по элементарным стадиям 417
12.1. Процесс одночервячной экструзии 418
12.2. Процесс пластикации в одночервячных экструдерах 428
12.3. Экструдер Фаррела 452
Задачи 457
Литература 460

Часть IV. **ФОРМОВАНИЕ** 461

Глава 13. Формующий инструмент 461

13.1. Течение в капиллярах 464
13.2. Высокоэластическое восстановление струи 470
13.3. Формование волокна 479
13.4. Формование листов и пленок 481
13.5. Формование труб и рукавных пленок 487
13.6. Наложение изоляции на провод и кабель 495
13.7. Экструзия профильных изделий 500
Задачи 509
Литература 514

Глава 14. Литье под давлением, прессование и заливка 517

14.1. Литье под давлением термопластов 517
14.2. Литье под давлением реакционноспособных олигомеров 541
14.3. Прессование 549
14.4. Заливка 554
Задачи 556
Литература 559

Глава 15. Вторичное формование 561

15.1. Вытяжка волокон из расплава 561
15.2. Формование рукавной пленки раздувом 567
15.3. Математическое моделирование свободного пневмоформования (термоформования). Эластичность 571
15.4. Термоформование 574
15.5. Выдувное формование 577
Задачи 584
Литература 585

Глава 16. Каландрование 587

16.1. Процесс каландрования 587
16.2. Математическое моделирование каландрования 589
16.3. Метод конечных элементов 595
16.4. Анализ процесса каландрования методом МКЭ 601
Задачи 605
Литература 605

Глава 17. Руководство к анализу процессов переработки полимеров методом элементарных стадий 607

Приложение. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ 617
Условные обозначения 624

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Бурно развивающееся в последние десятилетия производство изделий из полимерных материалов, которые сегодня используются практически во всех отраслях техники, потребовало подготовки большого числа инженерно-технических работников, знакомых с физико-химическими основами переработки полимеров. Это в свою очередь породило потребность в специализированной литературе. Предлагаемая книга призвана помочь в работе инженерам-технологам и инженерам-механикам, занимающимся эксплуатацией существующего и созданием нового технологического оборудования и автоматизированных технологических процессов. Она может также служить учебным пособием для подготовки кадров по этим специальностям.

Авторы книги хорошо известны как крупные специалисты по теории переработки полимеров. Они трудятся в этой области более двадцати лет и успешно сочетают исследовательскую работу с педагогической деятельностью.

Оригинальность и новизна предлагаемого подхода состоит в том, что для более глубокого понимания физической сущности процессов переработки эти процессы расчленяются на самостоятельные физические стадии («элементарные стадии» в терминологии авторов); при этом подробно анализируются механические, термодинамические и физико-химические аспекты каждой из стадий. Затем на ряде примеров демонстрируется, как, пользуясь такими элементарными стадиями, можно построить практически любой технологический процесс, реализуемый на том или ином оборудовании.

Особенностью книги является также то, что в ней удачно сочетается изложение теоретического материала с примерами его практического применения к различным аспектам процессов переработки; при этом ставится ряд конкретных задач, часть которых разбирается в книге, а часть предлагается читателям для самостоятельного решения. Все это несомненно способствует более глубокому усвоению изложенного материала и поэтому является бесспорным достоинством книги.

Переводчики стремились сохранить оригинальную манеру изложения материала.

Перевод книги выполнен д. т. н. Р. В. Торнером (гл. 1—4, 16 и 17, разд. 6.7 и 6.8, Условные обозначения), к. ф-м. н. О. Ю. Сабсаем (гл. 5 и 6), инж. О. М. Панадий (гл. 7, 11, 14, 15 и Приложение), к. т. н. Г. В. Добролюбовым (гл. 8—10) и к. т. н. Б. М. Рендаром (гл. 12 и 13).

Р. В. ТОРНЕР

ПРЕДИСЛОВИЕ

В этой книге рассматриваются процессы переработки полимеров, которые используются в промышленности для превращения полимерного сырья в готовые изделия, обладающие необходимой формой и заданными свойствами.

Наша цель состоит в исчерпывающем и всестороннем аналитическом описании процессов переработки полимеров, которое будет полезно инженерам-переработчикам. Традиционные методы описания переработки полимеров построены на анализе специфических технологических процессов, таких, как экструзия, литье под давлением, каландрование и т. д. Наш подход основан на убеждении, что воздействия, которым полимер подвергается в том или ином виде оборудования, не имеют принципиального различия. Полимер, попадающий в любой вид перерабатывающего оборудования, подвергается примерно аналогичным воздействиям. Поэтому каждый технологический процесс можно разложить на ряд последовательных элементарных технологических воздействий (стадий), которые служат для подготовки полимера к формованию любым известным технологическим методом. С другой стороны, мы обращаем внимание и на специфические особенности каждого из распространенных методов переработки полимеров или видов оборудования, которые заключаются в использовании какого-либо специального элементарного воздействия или необычного механизма формования или, наконец, особого конструктивного решения.

Поскольку использованный подход дает ответ не только на вопрос, как работает та или иная машина, но также и почему данное конструктивное решение является наилучшим из всех других теоретически возможных, мы надеемся, что эта книга будет полезна не только для студентов, инженеров-технологов, занятых в промышленности переработки полимеров, и ученых, но и для конструкторов, работающих над созданием нового перерабатывающего оборудования.

Вводная глава освещает технологические аспекты важнейших методов переработки полимеров и иллюстрирует наиболее существенные черты нашего аналитического подхода. В I и II частях книги изложены основные представления по физикохимии и механике полимеров, необходимые для инженерного анализа процессов переработки. Особое внимание уделено проблемам связи между изменениями структуры в процессах переработки и свойствами полимеров, находящимся на стыке между технологией переработки полимеров и полимерной наукой. Во всех главах этих двух частей подход носит чисто утилитарный характер, иначе говоря, объем приведенных сведений ограничен и подчинен изложению материала последующих глав.

В III части книги рассмотрены элементарные технологические стадии. Эти стадии описывают всю совокупность термомеханических воздействий, которым полимер может подвергаться в любом перерабатывающем оборудовании перед формованием. Рассматривая

каждую из этих стадий отдельно, вне какой-либо связи с конкретным методом переработки, можно представить многообразие возможных конструктивных решений, позволяющих реализовать воздействие, предусмотренное соответствующей стадией. Часть III заканчивается главой, посвященной моделированию одночервячного экструдера, на примере которого иллюстрируется возможность анализа конкретного технологического процесса с помощью метода «элементарных стадий». Мы также рассматриваем новый вид оборудования для переработки полимеров для того, чтобы показать, как метод элементарных стадий облегчает создание принципиально новых конструкций.

Книга заканчивается рассмотрением ряда способов формования, применяемых в технологии переработки полимеров. И опять каждый из этих методов формования рассматривается независимо от какого-либо конкретного метода переработки. В дополнение к логической классификации методов формования мы рассматриваем влияние переработки на надмолекулярную структуру, обусловленное механической ориентацией макромолекул при переработке, зафиксированной вследствие быстрого охлаждения.

Последняя глава представляет собой руководство, пользуясь которым читатель сможет применить метод элементарных стадий для анализа любого из известных процессов переработки. Такое руководство представляется необходимым из-за оригинальности примененного в книге подхода.

Для студентов технологических и машиностроительных вузов, изучающих переработку полимеров, эта книга может быть использована в качестве учебника. Задачи, приведенные в конце гл. 5—16, представляют собой упражнения, предназначенные для усвоения приведенного в курсе материала. Одновременно они демонстрируют возможность распространения изложенных в книге подходов на технологические процессы, которые в книге не рассмотрены. Размерности всех величин даны в СИ. Все обозначения тензорных величин соответствуют терминологии, принятой в монографии Берда *:

$$\vec{\pi} = P\vec{\delta} + \vec{\tau}$$

где $\vec{\pi}$ — суммарный тензор напряжений; P — гидростатическое давление; $\vec{\tau}$ — часть тензора напряжений, которая возникает только при деформации среды (девиатор тензора напряжений); P и τ_{ij} положительны при сжатии.

Мы благодарим своих коллег, которые помогли подготовить настоящую книгу. Мы признательны также своим близким, чье понимание, терпение и поддержка все время помогали нам в работе.

---

* *R. B. Bird, W. E. Stewort, E. N. Lightfoot.* Transport Phenomena, Wiley N. Y., 1960.

Часть I
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Глава 1
ВВЕДЕНИЕ В ПЕРЕРАБОТКУ ПОЛИМЕРОВ

1.1. Обзор технологических методов и оборудования, применяемых при переработке полимеров

Полимеры обладают поразительно удачным сочетанием химических, физических и электрических характеристик, которые обеспечивают наиболее широкую сферу их применения по сравнению со всеми другими видами сырья, известными человечеству. Более того, способность термопластичных полимеров деформироваться при повышенных температурах и термореактивных — до того, как произошло их отверждение, позволяет изготавливать из полимеров множество готовых изделий, имеющих иногда очень сложную конфигурацию.

Применяемые для формования изделий технологические приемы сравнительно просты. При помощи этих приемов можно достаточно быстро производить большое количество изделий высокого качества и с хорошим внешним видом. Вне всякого сомнения, глубокое внедрение полимеров в современную жизнь обусловлено не только присущими им свойствами, но и многообразием известных методов формования.

В настоящей главе приведен краткий обзор современных методов переработки [1]. Эта же глава знакомит читателя с разработанной нами логической схемой их анализа.

Исторический обзор

Оборудование для переработки и технологические методы, применяемые в промышленности пластмасс, вначале использовались в резиновой промышленности. Первые обобщения достижений резиновой промышленности и промышленности переработки пластмасс можно найти в работах Ханкока [2], Гудьира [3], Хайта [4], де Кросса [5], которые в значительной мере способствовали развитию промышленности переработки полимеров. Любопытные исторические обзоры можно найти в работах [6—12], а также в работе Уайта [13], посвященной истории развития резиновой промышленности.

Самая первая из документально известных машин для переработки полимеров — это «пластикатор» для каучука, представляющий собой зубчатый ротор, расположенный внутри зубчатой цилиндрической полости и приводимый в движение при помощи ворота. Он был сконструирован в Англии в 1820 г. Т. Ханкоком для переработки отходов, остававшихся от производства резиновых подтяжек. Несколько лет спустя, в 1835 г. в США Э. Шаффе построил двухвалковые смесительные вальцы с паровым обогревом, предназначенные для введения в каучук дополнительных компонентов. Он же создал первый каландр, предназначенный для непрерывного нанесения резины на поверхность ткани или кожи, состоящий из серии обогреваемых валков. Изобретение Шаффе представляло собой выдающийся вклад в технологию переработки натурального каучука и по сей день применяется в промышленности переработки полимеров.

Первые плунжерные экструдеры были, по-видимому, разработаны Г. Бьюли и Р. Бруменом в Англии в 1845 г. [14]. Комбинация этих машин использовалась для наложения изоляции на провода. Первый подводный кабель, проложенный между Дувром и Кале в 1851 г., был изготовлен на таком экструдере.

Однако плунжерная экструзия представляла собой периодический процесс. Колоссальная потребность в непрерывной экструзии, в особенности в производстве кабелей и изолированных проводов, привела к наиболее важному достижению в области переработки — созданию червячного экструдера. Существуют косвенные указания на то, что изобретателем первого червячного экструдера был А. Г. Вольф, который создал его в США в 1860 г. [15]. Фирма «Феникс Гуммиверке» опубликовала чертеж червяка в 1873 г. [16].

В. Кайл и Д. Приор в США заявили, что такая машина была ими создана в 1876 г. [13]. Однако датой рождения экструдера, который играет такую существенную роль в современной технологии переработки полимеров, принято считать 1879 г., когда М. Грей запатентовал свою конструкцию в Англии [17]. Этот патент представляет собой первое ясное описание машины такого типа. Экструдер Грея имел также пару обогреваемых валков. Независимо от Грея червячный экструдер был изобретен Ф. Шоу и Д. Ройлом в США в 1880 г.

Другой способ реализации непрерывного процесса экструзии был предложен в Англии в 1887 г. У. Смитом. В машине его конструкции сырье загружалось в бункер, оттуда поступало через обогреваемые питающие валки в камеру, внутри которой был установлен шестеренчатый насос [14].

Изобретение литья под давлением относится к тому же периоду времени. Д. С. Смит и Д. А. Лок в 1870 г. изобрели машину для производства изделий литьем под давлением. Хотя это изобретение было рассчитано на применение для литья легких металлов, оно послужило основой для создания плунжерных литьевых машин для пластмасс. Двумя годами позже Д. В. Хиат получил патент на такую машину [12]. Надо отметить, что Хиат был пионером в области переработки полимеров: он изобрел целлулоид, внес в перерабатывающее оборудование много усовершенствований, которые

помогли быстрому освоению производства и переработки фенолоформальдегидных термореактивных пластмасс, изобретенных Л. Бакеландом в 1906 г.; наконец, именно он впервые предложил метод формования раздувом. В последующие годы плунжерные литьевые машины с возвратно-поступательно движущимся плунжером подверглись многочисленным усовершенствованиям. Наиболее существенным из них было появление «торпеды», которая существенно повысила эффективность теплопередачи от корпуса к полимеру. Дальнейшее развитие литьевых машин связано с появлением пластификаторов с осевым перемещением червяка, созданных в США в 1952 г. В. Х. Виллертом.

Потребность в смешении каучука с большим количеством тонкодисперсного технического углерода и ядовитыми органическими ускорителями вулканизации привела к возникновению смесителей закрытого типа, подобных пластикатору Ханкока. Заметным достижением явилось создание в 1916 г. Ф. Х. Бенбери смесителя (смеситель Бенбери), который широко применяется в настоящее время. Наконец, в связи с растущими требованиями к смесительному оборудованию появились различные многочервячные машины, подобные машинам, применявшимся в других отраслях промышленности. Подробный обзор истории развития смесителей непрерывного типа, включающий описание различных двухчервячных экструдеров с взаимозацепляющимися червяками можно найти в монографии Герр-мана [19].

К началу бурного развития производства полимеров и промышленности переработки пластмасс после второй мировой войны упомянутые выше машины являлись основным перерабатывающим оборудованием. Усовершенствование этих и создание новых машин в последующие годы привело к формированию сегодняшнего арсенала многообразных машин и методов переработки; некоторые из них будут кратко рассмотрены в последующих разделах этой главы.

Червячная экструзия

Слово «экструзия» образовано из латинских слов *ex* и *truder*, соответственно означающих «наружу» и «толкать» (или «давить»). Эти слова буквально описывают процесс экструзии, состоящий в выдавливании полимерного расплава через металлическую фильеру, которая непрерывно придает расплаву нужную форму. Методом экструзии производят полимерные изделия, «бесконечные» в одном направлении. К таким изделиям относятся изолированные провода, кабели, трубы, шланги и различные профили. К числу экструзионных изделий относятся также различные волокна, пленки, листы, которые производятся в значительных количествах. Существуют специальные машины, позволяющие непрерывно экструдировать даже сетки и перфорированные трубы. За некоторыми исключениями все полимеры можно перерабатывать методом экструзии, причем многим полимерам приходится дважды подвергаться экструзии на пути от реактора к готовому изделию: вначале полимер попадает

из реактора в гранулирующий экструдер, а затем в формующий экструдер.

Сердцем червячного экструдера является червяк — архимедов винт, вращающийся внутри обогреваемого корпуса. Исходный полимер в виде сыпучего твердого вещества (гранулы, порошок и т. п.) под действием силы тяжести поступает в канал червяка из бункера. Твердые частицы движутся по каналу вперед, при этом они плавятся и перемешиваются. Затем однородный полимерный расплав продавливается через формующую матрицу, установленную в головке экструдера. Вращение червяка осуществляет электродвигатель, соединенный с червяком через шестеренчатый редуктор. Корпус экструдера имеет систему электрического или циркуляционного жидкостного обогрева. Определение и регулирование температуры осуществляется посредством термопар, установленных в металлической стенке корпуса. Однако отдельные участки его приходится охлаждать, чтобы удалить излишнее тепло, выделяющееся вследствие вязкого трения.

Основные регулируемые технологические параметры — это частота вращения червяка и продольное распределение температур, заданное на корпусе. Основные конструктивные параметры экструдера — диаметр и длина червяка, обычно задаваемая отношением длины червяка к диаметру (L/D). Эти параметры и определяют в значительной степени производительность экструдера, время пребывания в нем полимера и величину поверхности корпуса, которая может использоваться для подвода тепла к полимеру.

Такие параметры конструкции червяка, как число L/D, профиль, глубина (радиальное расстояние между гребнем витка и его основанием) и угол подъема винтовых каналов, а также различные геометрические модификации влияют на качество пластикации и однородность расплава.

Конструкция червяка является наиболее важным фактором, влияющим на качество экструдируемого изделия. Поэтому ей уделяется очень большое внимание. Шаг винтового канала большинства червяков равен диаметру. Такие червяки называют червяками с диаметральным шагом. Угол подъема винтового канала у них составляет 17,6°. Они имеют глубокую зону питания, назначение которой — захват и равномерная транспортировка легкого сыпучего твердого полимера, и мелкий винтовой канал на конце, обеспечивающий тщательное перемешивание и генерирование давления в расплаве. Этот последний участок уменьшает чувствительность процесса к изменениям технологических параметров и образует зону червяка с высокой стабильностью объемного расхода, демпфирующую и сглаживающую возникающие ранее флуктуации расхода. Обе эти зоны соединяются между собой промежуточной зоной с коническим сердечником.

В настоящее время выпускаются экструдеры с диаметром червяка от 2 см (используются для лабораторных исследований) до 50 см и более, производительность которых достигает 10 т/ч. Относительная длина червяка (L/D) обычно составляет 24 : 1, причем вначале

у экструдеров для переработки каучука она составляла (8÷10) : 1. Существует тенденция к дальнейшему увеличению отношения L/D. В особенности это наблюдается у двухзонных дегазационных экструдеров и специальных экструдеров, у которых L/D достигает (36÷÷40) : 1.

Кроме одночервячных существуют также двух- и многочервячные экструдеры, которые обычно используют для тех же целей. Наибольшее значение среди них имеют двухчервячные экструдеры с взаимно зацепляющимися червяками. Они до известной степени конкурируют с одночервячными, расширяя при этом область применения экструзии. Так, гранулирование отходов, переработку порошкообразного ПВХ и других вызывающих затруднение при питании материалов легче производить на двухчервячных, чем на одночервячных экструдерах.

Конфигурация и размеры готового изделия определяются формующей изделие фильерой, калибрующим механизмом, охлаждающей системой и отрезным приспособлением, которые и определяют окончательные размеры и качество поверхности готового изделия. Приспособления и механизмы, в которые поступает выходящий из головки экструдат, специфичны для каждого конкретного процесса и каждого изделия [16, 20—23].

Наложение изоляции на провода и кабель явилось одной из первых областей применения экструзии. Схема экструзионной линии для изолирования провода представлена на рис. 1.1. Полимер наносится на токопроводящую жилу, образуя первичный изолирующий слой. Металлический провод подается к фильере с отдающего устройства, проходя по пути в угловую головку через правильник и подогреватель (рис. 1.2). Изолированный провод выходит из фильеры и попадает в водяную охлаждающую ванну. Затем он проходит через электрический контроллер, где проверяется целостность изоляции, и поступает на тянущий кабестан, оттуда направляется к приемному устройству (намотка на бобину).

Скорость изолирования зависит от типа полимера и диаметра провода. При наложении первичной оболочки из ПЭНП или ПВХ на тонкие провода линейная скорость экструзии на современных линиях составляет 1000—1500 м/мин. Линии для изоляции кабелей имеют аналогичную конструкцию, но работают при значительно меньших скоростях.

Другой областью применения экструзии, имеющей большое промышленное значение, является производство рукавных пленок. Большое количество полимерных пленок производится этим способом. По этому методу пленка экструдируется в виде тонкостенного рукава вертикально вверх или вниз. Пленка охлаждается воздухом, поступающим из охлаждающего кольца, расположенного над матрицей (рис. 1.3). Внутрь рукава по воздухопроводу нагнетается воздух, который удерживается внутри, так как рукав сжимается и герметизируется сверху парой тянущих роликов, установленных сразу за сжимающими плитами. Благодаря этому рукав раздувается в большой пузырь.

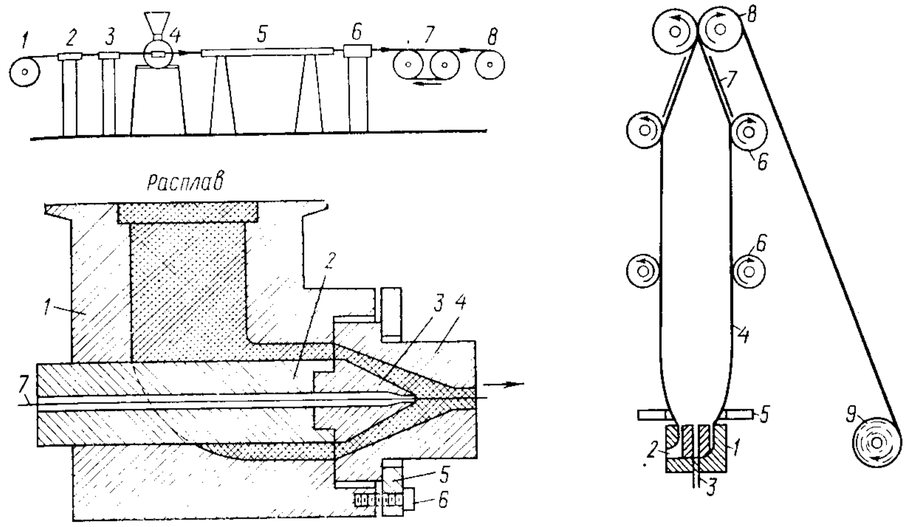


Рис. 1.1. Схема экструзионной линии для изолирования провода:

1 — отдающее устройство; *2* — выпрямляющее устройство; *3* — подогревающее устройство; *4* — экструдер; *5* — охлаждающая водяная ванна; *6* — испытательная станция; *7* — тянущее устройство (кабестан); *8* — приемное устройство для намотки на бобины готового провода.

Рис. 1.2. Схема угловой кабельной головки:

1 — корпус головки; *2* — дорн; *3* — наконечник дорна; *4* — матрица; *5* — кольцо крепления матрицы; *6* — болт крепления матрицы; *7* — изолируемый провод.

Рис. 1.3. Схема изготовления пленки рукавным методом:

1 — рукавная пленочная головка; *2* — вход в головку; *3* — воздухопровод и клапан; *4* — пузырь; *5* — охлаждающее воздушное кольцо; *6* — направляющие ролики; *7* — складывающие плиты; *8* — тянущие валки; *9* — приемная бобина.

Степень раздува вместе со степенью продольной вытяжки позволяет управлять толщиной и величиной одно- и биаксиальной ориентации пленки, изготавливаемой этим методом. Поэтому степень раздува (т. е. отношение диаметра пузыря к диаметру матрицы) имеет очень большое значение. Обычно степень раздува лежит в интервале 1,5—4. Она определяет величину ориентации пленки в поперечном направлении. Величина ориентации в продольном направлении зависит от скорости вытяжки. Ширина щели в матрице составляет, как правило, 0,05 см, а толщина пленки при этом лежит в диапазоне от 0,0005 до 0,025 см. Диаметры матрицы могут быть и менее 10 см и достигать 120 см. Строгие требования к качеству и расходу сырья при изготовлении пленки послужили причиной появления сканирующих β-калибромеров, непрерывно контролирующих толщину пленки и поддерживающих ее на заданном уровне за счет изменения скорости вытяжки.

Пленку можно изготовить также методом полива на барабан. В этом случае расплав экструдируется в виде тонкого полотна, попадающего непосредственно на полированную поверхность вращающегося охлаждаемого металлического барабана (рис. 1.4). Такая пленка известна под названием литой пленки, плоской пленки или пленки, полученной поливом. Пленка имеет глянцевую поверхность

БИБЛИОТЕКА
МОСКОВСКОГО ... ТЕХНОЛОГИИ
им. ЛОМОНОСОВА

и обычно обладает хорошими оптическими свойствами, но, как правило, ее стоимость несколько выше, чем у пленки, полученной рукавным методом.

Листы изготавливают аналогичным способом. Расплав экструдируют через листовальную головку (см. разд. 13.4) в виде плоского полотна, которое поступает на гладильный каландр, состоящий из трех полированных хромированных охлаждаемых валков. Температура каждого валка регулируется индивидуально при помощи циркуляционной системы водяного охлаждения. Привод валков позволяет стабильно регулировать скорость каждого валка.

При экструзии листов линейная скорость составляет около 20 м/мин и снижается до 2 м/мин при производстве толстых листов. Зазор между первой парой валков устанавливают несколько меньшим, чем расстояние между губками профилирующей щели, чтобы обеспечить примерно 10 %-ное уменьшение толщины листа.

Еще один важный для практики вид экструзионных процессов — это экструзия трубок, труб и профилей. Трубками называют обычно трубы, диаметр которых меньше 1,2 см. Методы конструирования профилирующих матриц для всех этих изделий, в особенности профилей, далеко не просты и носят преимущественно эмпирический характер (см. гл. 13).

Для окончательной калибровки труб и трубок широко применяют различные вакуумные калибрующие устройства. Мягкая неостывшая трубка попадает в вакуумную камеру, заполненную водой. Атмосферное давление внутри трубки раздувает ее, прижимая к серии калибрующих диафрагм, установленных внутри заполненной водой камеры, через которую протягивается трубка. Очень скоро в результате охлаждения трубка становится жесткой и перестает деформироваться под действующим на нее перепадом давлений. Протягивание труб и трубок через калибрующие камеры осуществляют гусеничные приемные устройства.

Калибровка профильных изделий вызывает гораздо больше осложнений из-за их склонности к короблению и скручиванию при охлаждении. Для удержания профилей применяют регулируемые охлаждаемые опоры. Охлаждение их, а иногда и нагрев производят с помощью воздушных струй. Иногда калибровка профилей осуществляется протягиванием через охлаждаемые калибрующие матрицы с перфорированными стенками, сообщающимися с вакуумными линиями. При протягивании профили прижимаются атмосферным давлением к стенкам матрицы.

Многочисленные изделия могут изготавливаться методом соэкструзии, при котором применяют несколько экструдеров и головки

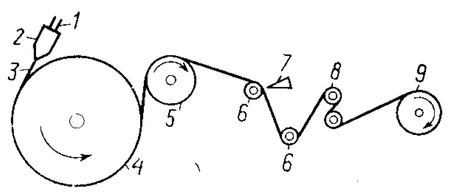
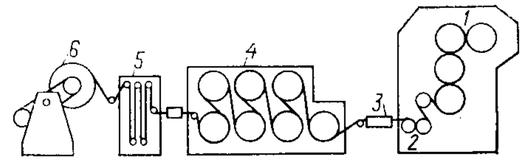


Рис. 1.4. Схема изготовления плоской пленки методом полива на барабан:

1 — вход в головку; *2* — плоскощелевая головка; *3* — воздушный зазор, в котором проходит плоская струя расплава; *4* — охлаждающий барабан; *5* — приемный валок; *6* — натяжной ролик; *7* — устройство для обрезания кромок; *8* — тянущие валки; *9* — приемная бобина.

Рис. 1.5. Схема каландрового агрегата для производства пластмассовой пленки:

1 — Г-образный листовальный каландр; *2* — тиснильный каландр; *3* — толщиномер; *4* — охлаждающие барабаны; *5* — компенсатор; *6* — закаточная стойка.



специальной конструкции. Многослойные пленки для специальных целей (например, для упаковки пищевых продуктов), изготавливаемые таким способом, получили широкое распространение. Методом соэкструзии получают также двухкомпонентные волокна, обладающие комплексом специальных свойств.

Вспененные термопластичные материалы получают, вводя в полимер вспенивающий агент. Существуют химические вспениватели, которые находятся внутри гранул, и физические, испаряющиеся вспениватели, которые впрыскиваются в расплав полимера. Высокое давление в экструдере препятствует вспениванию в машине, но, как только расплав выходит за пределы формующей матрицы, процесс вспенивания немедленно начинается. Расширяющиеся пузырьки приводят к возникновению локальной ориентации в полимере. Дополнительная ориентация может быть создана за счет продольной вытяжки. В зависимости от типа полимера, плотности готового изделия и вида вспенивателя переработка производится на одном одночервячном экструдере, на двух установленных друг за другом одночервячных экструдерах или на двухчервячных экструдерах.

Таким способом можно получать: листы из полистирола и полиолефинов для последующего изготовления тары методом термоформования, профильные изделия из полистирола, полиолефинов, ПВХ и АБС, ленты для теплоизоляции и вспененную изоляцию для проводов.

Наконец, назовем еще две важные области применения экструзии: нанесение тонкого слоя пластмассы на различные подложки (ламинирование) и изготовление моноволокна. Пример ламинированных изделий — бумага для молочных пакетов, покрытая с двух сторон тонкими слоями полиэтилена. Покрытие одновременно обеспечивает водонепроницаемость и позволяет осуществлять тепловую сварку. Более подробные сведения о различных методах экструзии можно найти в литературе [16, 20, 27].

Каландрование

Каландрование — это метод производства пленок или листов, заключающийся в продавливании полимерного расплава между вращающимися валками [21, 22, 24, 25, 28]. Как было отмечено выше, это один из самых ранних методов переработки. Обычно каландр состоит из четырех параллельных валков, которые могут быть расположены самыми различными способами. Наиболее распространенное в настоящее время расположение Г-образное (рис. 1.5).

Полимерная масса подается в зазор между первыми двумя валками. Снизу из этого зазора масса выходит в виде листа, который

проходит поверх последующих валков и через зазоры между ними. Первый зазор регулирует скорость питания. Второй и третий осуществляют окончательную калибровку толщины изделия. Переход листа с одного валка на другой обеспечивается подбором соотношения температур, окружных скоростей и качества обработки поверхности валков. Лист снимается с последнего валка специальным отрывающим роликом, вращающимся с большей окружной скоростью. Этот же ролик служит для продольной вытяжки листа. За ним может быть установлена пара тиснильных валков, наносящих на поверхность листа рельефный рисунок. Затем лист попадает на систему охлаждающих барабанов, проходя через которые, он охлаждается и затвердевает.

Агрегат заканчивается закаточным устройством. Питание первой пары валков обычно осуществляют расплавом полимера. Предварительные стадии технологического процесса могут состоять из приготовления композиции в смесителе Бенбери и листовании полученной смеси на вальцах. При этом лента материала поступает с вальцов более или менее непрерывно в зазор между первой парой валков каландра. Между вальцами и каландром устанавливается либо детектор металла, либо экструдер-стрейнер для предотвращения попадания твердых включений в каландр. В некоторых случаях каландры питают специально приготовленной смесью. Существуют также каландровые линии, где питание каландра осуществляет пластицирующий экструдер, снабженный простой листовальной головкой. Наиболее важной особенностью каландров является их высокая производительность, достигающая для отдельных агрегатов 4 т/ч.

Листы из полипропилена, полистирола и полиэтилена обычно изготавливают методом экструзии. Листы и пленки из жесткого и пластифицированного ПВХ, так же как листы из резины, обычно изготавливают методом каландрования, так как при каландровании существенно уменьшается опасность термодеструкции.

Литье под давлением

Прообразом этого метода является применявшееся еще в древние времена литье металлов в полую форму. Однако из-за очень высокой вязкости расплавы полимеров не удается наливать в формы. Силы тяжести оказывается недостаточно для того, чтобы вызвать течение расплава с заметной скоростью. Поэтому расплав приходится впрыскивать в полость формы при помощи специального плунжера. И даже после того, как форма заполнена и процесс охлаждения начался, туда необходимо подать дополнительное количество полимера, чтобы скомпенсировать термическую усадку, сопровождающую процесс охлаждения, и обеспечить точное воспроизведение конфигурации внутренней полости формы. Многообразие изделий, производимых методом литья под давлением, огромно — от крошечных шестерен до таких больших изделий, как автомобильные бамперы и ванны. Большинство полимеров, включая композиционные наполненные

волокном жесткие конструкционные термопласты и термореактивные пластмассы, можно перерабатывать методом литья под давлением.

Литьевая машина (рис. 1.6) состоит из двух основных частей: пластикатора и механизма смыкания. Пластикатор предназначен для приготовления расплава и нагнетания его в форму. Механизм смыкания автоматически открывает и закрывает форму и удерживает ее в закрытом состоянии во время впрыска, а также выталкивает из формы готовое изделие. Почти все современные литьевые машины снабжены червячными пластикаторами с возвратно-поступательно движущимся червяком. При вращении он работает подобно червяку экструдера, который плавит и нагнетает полимер. При поступательном перемещении он действует как литьевой плунжер. Обычно червяк приводится во вращение гидромотором. Его осевое перемещение осуществляется и регулируется гидравлической системой.

Циклограмма работы литьевой машины приведена на рис. 1.7. Червяк движется вперед и заполняет форму расплавом, а затем удерживает расплав под высоким давлением в течение периода времени, который называется выдержкой под давлением. Обратный клапан, установленный на конце червяка, не позволяет полимеру вытекать из формы обратно в канал червяка. Во время выдержки под давлением в форму нагнетается дополнительное количество расплава, компенсирующее уменьшение объема, вызванное термической усадкой при охлаждении. Несколько позже впуск, представляющий собой узкий вход в форму, застывает, изолируя форму от пластикатора. По мере охлаждения и затвердевания расплава давление в форме снижается, однако необходимо следить за тем,

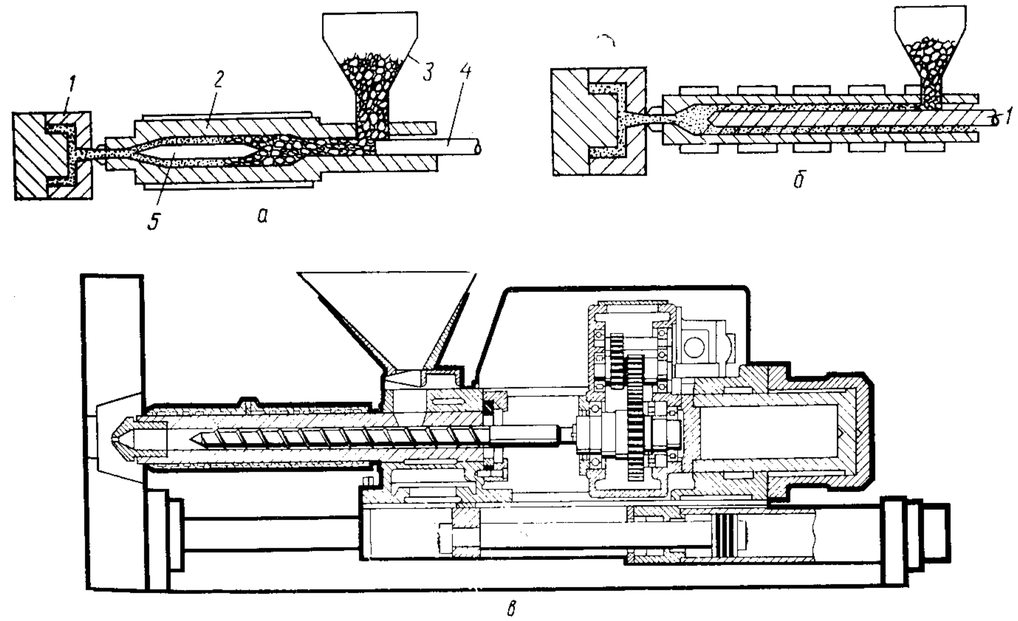


Рис. 1.6. Схемы наиболее распространенных литьевых машин:

а — литьевая машина с плунжерным пластикатором (*1* — форма; *2* — цилиндр; *3* — бункер; *4* — плунжер; *5* — торпеда); *б* — литьевая машина с червячным пластикатором с осевым перемещением червяка (*1* — червяк); *в* — конструкция типичного червячного пластикатора.

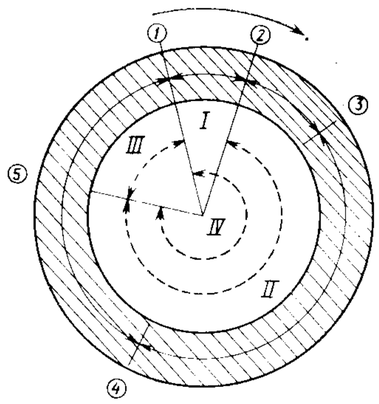


Рис. 1.7. Циклограмма литьевого цикла. Пластикатор (темное поле):
1—2 — стадия впрыска, червяк движется вперед; *2—3* — стадия выдержки под давлением, червяк неподвижен; *3—4* — стадия пластикации, червяк вращается; *4—5—1* — червяк неподвижен. Форма (светлое поле):
I — стадия заполнения формы; *II* — охлаждение изделия; *III* — выталкивание изделия; *IV* — форма закрыта.

чтобы оно было не ниже определенных значений во избежание образования утяжин на поверхности изделия. Однако это остаточное давление не должно быть чрезмерно велико, иначе изделия будут застревать в форме.

После застывания впуска червяк вновь начинает вращаться. Расплав полимера собирается в полости, образующейся перед червяком вследствие его осевого смещения назад. Величина объемного расхода расплава в процессе пластикации регулируется противодавлением (т. е. действующим на червяк гидравлическим давлением), которое определяет также давление, возникающее в расплаве на выходе из червяка. После того как перед червяком собралась порция расплава, необходимая для следующего впрыска, вращение червяка прекращается. Плавление полимера, находящегося в неподвижном червяке, продолжается за счет тепла, подводимого вследствие теплопроводности от горячего корпуса. Поэтому этот период времени называют временем окончательного прогрева. Тем временем отвердевшее изделие выталкивается из формы, которую закрывают и готовят к впрыску следующей порции расплава.

Все эти операции обычно выполняются автоматически, без всякого вмешательства со стороны оператора. Более того, для повышения качества изделий и уменьшения разброса в характеристиках готовых изделий в настоящее время намечается тенденция к установке на литьевых машинах управляющих компьютеров.

Процесс заполнения формы охватывает все наиболее сложные и интересные аспекты переработки полимеров: неизотермичность, неустановившееся течение неньютоновской жидкости в каналах со сложной геометрией, сопровождающееся процессами охлаждения и структурообразования. Более детально все эти вопросы рассмотрены в гл. 14.

Отмеченные трудности, несмотря на недавние интенсивные исследования теоретиков, направленные на разработку способов математического описания процесса заполнения формы, по-прежнему заставляют конструировать формы в основном эмпирическими методами. Подобно экструдерам литьевые машины выпускаются самых различных размеров, которые определяются величинами дозы впрыска и усилия смыкания.

У существующих машин величина впрыска составляет от 5 г до нескольких килограммов, а усилие смыкания достигает 50 МН. Метод литья под давлением успешно применяется для переработки не только термопластичных полимеров, но и термореактивных полимеров и эластомеров. Одной из разновидностей метода литья под давлением является многослойное литье, позволяющее изготавливать изделия, состоящие из ячеистого сердечника и сплошной оболочки. При этом сердечник и оболочка могут быть отлиты из различных полимеров. В этом последнем случае применяют два литьевых пластикатора, впрыскивающих в форму один расплав за другим. Оболочка образуется благодаря быстрому затвердеванию на стенках холодной формы тонкого слоя расплава, который не успевает вспениваться.

Реакционные литьевые машины (РЛМ) и машины для литья жидких компонентов (МЛЖК), отличающиеся способами смешения ингредиентов, обычно применяются для литья жидких полиуретановых композиций, полимеризующихся непосредственно в форме, причем на них можно получать и изделия с ячеистой структурой. Возможность очень широкого регулирования жесткости и характера ячеистой структуры полиуретанов делает этот процесс пригодным для формования самых различных изделий, в особенности изделий большого размера, при формовании которых явственно преимущество малой вязкости впрыскиваемых ингредиентов. Более подробное рассмотрение технологических аспектов метода литья под давлением можно найти в работах [21, 24, 25, 29].

Компрессионное и трансферное формование

При компрессионном формовании полость формы заполняется определенным количеством полимера, который не впрыскивается в закрытую форму, а приобретает конфигурацию полости формы под действием усилий, возникающих при смыкании половин формы (рис. 1.8). Сжимающее усилие, создаваемое гидравлическим прессом, прижимает порцию полимера к стенкам формы и заставляет полимер растекаться по форме, заполняя ее полость. Этот способ формования широко применяется для переработки термореактивных полимеров, хотя в принципе им можно пользоваться и для формования термопластичных полимеров. Тепло передается к полимеру от горячих стенок формы, вызывая протекание химических процессов полимеризации и поперечного сшивания. Загружать формы можно предварительно приготовленными навесками или таблетками из формуемого полимера или заготовками пластицированного полимера, выдавленными из червячного экструдера.

По сравнению с литьем под давлением компрессионное формование обладает рядом преимуществ. Конструкция форм проще, чем при литье под давлением; количество отходов при формовании наполненных композиций меньше; наполнители практически не разрушаются. Недостатком является меньшая производительность процесса и невозможность отформовать изделия сложной формы.

От этих недостатков свободно трансферное формование, которое занимает промежуточное место между компрессионным формованием и литьем под давлением. При трансферном формовании навеска полимера плавится в специальной камере, которая является частью

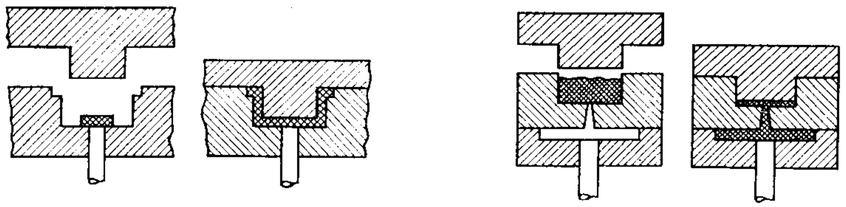


Рис. 1.8. Схема компрессионного прессования.

Рис. 1.9. Схема трансферного формования.

обогреваемой формы. При закрывании формы расплав, выдавливаемый плунжером из камеры, поступает через литники и впуски в замкнутую полость формы (рис. 1.9). Длительность цикла при трансферном формовании оказывается меньше, чем при компрессионном, так как температуру формы можно поддерживать на более высоком уровне. Предварительно расплавленный полимер заполняет форму быстрее и при меньшем давлении. Поэтому можно формовать более сложные и крупные изделия, не опасаясь усадки или коробления.

Одной из разновидностей трансферного формования является более универсальное плунжерное трансферное формование, при котором обогреваемую камеру с плунжером и гидравлическим цилиндром располагают за пределами плит пресса и соединяют полость формы с камерой при помощи системы литников подобно тому, как это делают при литье под давлением.

Заливка, заливка с выливанием, макание и напыление. Ротационное формование

Высоковязкие жидкости невозможно залить в форму. Их приходится впрыскивать или нагнетать в нее под высоким давлением. Существует, однако, метод переработки, при котором в форму заливают раствор полимера в мономере или полимер, диспергированный в пластификаторе. Все эти вещества обладают низкой вязкостью, удобной для заполнения формы методом заливки. Такие мономеры, как стирол и акрил, а также растворы полимеров в мономере часто перерабатывают, заливая их в формы. Широко распространен метод переработки сильно пластифицированного эластичного поливинилхлорида (пластизоля) методом заливки. При нагреве ПВХ набухает, сшивается и превращается в резиноподобный материал.

Важной разновидностью формования пластизолей методом заливки является заливка с выливанием. При этом методе материал заливается в горячую форму и после того, как на стенках формы образуется достаточно толстый слой сшитого полимера, избыток материала выливается из полости изделия. Чтобы обеспечить равномерную толщину стенок изделий, формы вращают. Аналогичный процесс применяется при производстве металлического литья и керамических изделий.

Метод макания заключается в погружении горячего пуансона в пластизоль, в массу порошкообразного полимера или в массу псевдоожиженного порошкообразного полимера, которые, оплавляясь на пуансоне, образуют на нем сплошной слой полимера.

Напыление порошкообразного полимера применяется для изготовления покрытий из ПВХ, ПЭ, ПП, полиэфиров и полиакрилатов.

Усовершенствованной разновидностью напыления является электростатическое напыление, при котором частицам порошкообразного полимера сообщается заряд одного знака, а изделию, на которое наносится покрытие, — другого. В результате получается более однородное покрытие и повышается производительность процесса.

Тонкодисперсные полимерные порошки можно наносить на внутреннюю поверхность формы при помощи различных разновидностей метода спекания [30]. Так, полость формы может быть заполнена порошком, а затем излишний материал высыпается подобно тому, как это делается при обычном формовании спеканием.

Раздув

Весьма важным методом переработки полимеров является раздув, применяемый для изготовления различных полых изделий, например бутылок. Этот метод заимствован из стекольной промышленности. На первой стадии процесса из расплава формуется полая заготовка. Обычно это делается методом экструзии. Заготовка помещается между двумя полуформами и в нее нагнетается воздух (как в резиновый шар). Заготовка раздувается и приобретает конфигурацию полости формы. Полимер, соприкасающийся с холодными стенками формы, быстро твердеет, и готовое полое изделие выталкивается из формы.

Существует ряд разновидностей метода раздува: экструзионно-раздувное формование, литьевое раздувное формование, формование раздувом с предварительной вытяжкой заготовки.

Имеется две разновидности экструзионно-раздувного формования: непрерывное и периодическое.

Первая разновидность формования применяется для изготовления изделий емкостью до 4 л. Она отличается тем, что червячный экструдер непрерывно экструдирует через одну или несколько фильер полые заготовки. Процесс второго типа может быть реализован в трех различных вариантах: червяк с осевым перемещением, плунжерный аккумулятор, головка-аккумулятор. Последний обычно применяют для изготовления наиболее крупных изделий.

На рис. 1.10 приведены схемы, иллюстрирующие методы непрерывного экструзионно-раздувного формования, периодического экструзионно-раздувного формования с осевым перемещением червяка и экструзионно-раздувного формования с применением поршневого аккумулятора расплава.

Периодический способ формования заготовки в большей мере соответствует особенностям технологии формования методом раз-

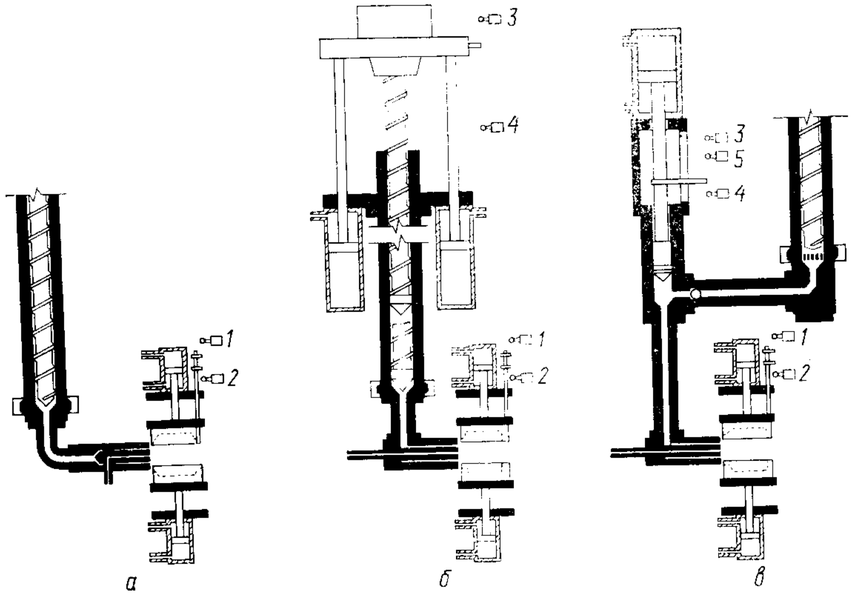


Рис. 1.10. Наиболее распространенные способы экструзионно-раздувного формования:

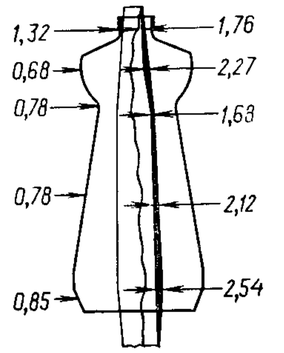
а — непрерывное экструзионно-раздувное формование; *б* — периодическое экструзионно-раздувное формование на машине с осевым перемещением червяка; *в* — периодическое экструзионно-раздувное формование с поршневым аккумулятором.

Конечные выключатели:

1 — управляющий остановом плит пресса при открывании; *2* — управляющий остановом плит пресса при закрывании; *3* — управляющий окончанием процесса пластикации; *4* — срабатывающий при окончании экструзии заготовки; *5* — подающий команду на начало открытия пресса.

дува. При этом удается более тонко управлять формованием заготовки, качество которой определяет качество готовых изделий. Стадия раздува занимает очень мало времени, поэтому на этой стадии практически невозможно управлять толщиной стенок пузыря. Регулируя скорость экструзии в процессе формования заготовки (что приводит к различной величине эластического восстановления), удается получить заготовку с заданным продольным распределением толщины, обеспечивающим формование более или менее равнотолщинного изделия. Пример заготовки с заданным продольным распределением толщины приведен на рис. 1.11. Аналогичный результат можно получить, изменяя величину кольцевого зазора и экструдируя полимер с постоянной скоростью.

Процесс экструзии заготовки в очень сильной мере зависит от реологических свойств полимера и, следовательно, от его температуры. Этот аспект процесса экструзионно-раздувного формования рассмотрен в гл. 15. В то время как процесс раздува протекает быстро, стадия охлаждения является сравнительно продолжительной. Поэтому разработано несколько способов увеличения скорости охлаждения за счет впрыска жидкого диоксида углерода в полость формованного изделия или за счет применения для раздува сжатого воздуха высокого давления с повышенным содержанием влаги [21].



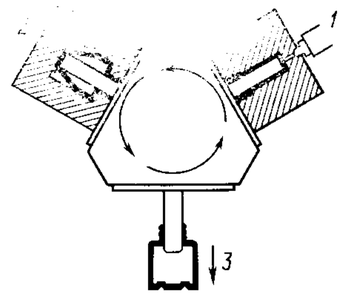


Рис. 1.11. Заготовка с программным изменением толщины стенок. Числа на рисунке — значения толщины стенок заготовки (справа) и изделия (слева) в мм.

Рис. 1.12. Трехпозиционная ротационная машина для литьевого раздувного формования:

1 — литье заготовки; *2* — раздув; *3* — выгрузка.

Экструзия свободно висящих заготовок неприменима для формования крупных заготовок из-за вытяжки их под действием собственного веса и коробления вследствие скручивания.

При литьевом методе раздува заготовка формуется на стальном сердечнике при впрыске расплава в форму (рис. 1.12). Сердечник с полностью отформованной винтовой горловиной переносится на позицию раздува, на которой производится окончательное формование раздувом без всяких отходов в виде облоя на сварном стыке заготовки. Нужное продольное распределение толщины заготовки задается конструкцией полости формы и не нуждается ни в каких дополнительных методах управления.

При формовании литьевой заготовки материал подвергается некоторой продольной ориентации. Поэтому изделия получаются до некоторой степени двухосно-ориентированными. Разновидностью метода раздува, при которой за счет двухосной ориентации получают изделия существенно более высокого качества, является раздув с вытяжкой (рис. 1.13). При этом способе заготовка вначале подвергается механической продольной вытяжке, создающей продольную ориентацию. После вытяжки осуществляют раздув, который приводит к возникновению тангенциальной ориентации. Благодаря двухосной ориентации существенно улучшаются механические и оптические свойства

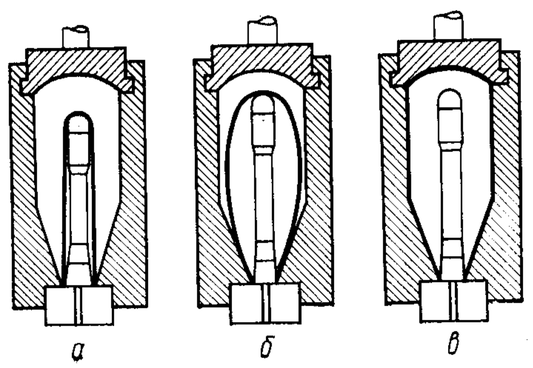


Рис. 1.13. Производство ориентированных бутылок методом раздува с вытяжкой (заготовка подогрета, установлена на сердечник и помещена в форму):

а — заготовка в форме; *б* — сердечник выдвигается, и предварительно раздутая заготовка вытягивается до соприкосновения со стенками формы; *в* — раздув заготовки полностью завершен.

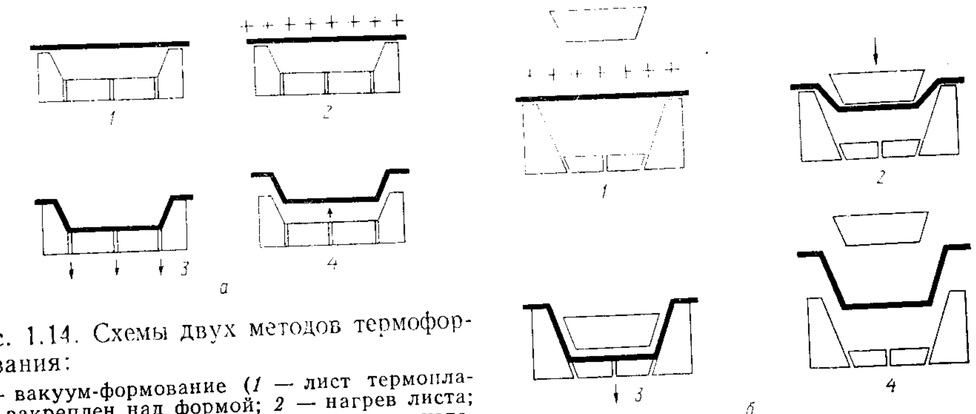


Рис. 1.14. Схемы двух методов термоформования:

а — вакуум-формование (*1* — лист термопласта закреплен над формой; *2* — нагрев листа; *3* — формование; *4* — выгрузка готового изделия); *б* — вакуум-формование с предварительной вытяжкой на пуансоне (*1* — нагрев заготовки; *2* — предварительная вытяжка; *3* — вакуум-формование; *4* — выгрузка готового изделия).

изделий, снижается газопроницаемость. Все это позволяет существенно уменьшить толщину стенок и массу изделия. Для этой разновидности метода раздува большое значение имеет поддержание температурной однородности расплава и температуры вытяжки заготовки.

Термоформование

Плоские полимерные пленки и листы можно использовать для изготовления сравнительно глубокой тары рядом способов формования, известных под названием «термоформование». Во всех этих способах плоская заготовка закрепляется в зажимной рамке, которая прижимает ее по всему периметру, и нагревается чуть выше температуры плавления (T_m) или стеклования (T_g). Так как при нагреве лист ничем не подпирается и может свободно провиснуть под действием собственного веса, применяемые для термоформования марки полимеров не должны быть склонными к ползучести. Это требование в особенности касается сополимеров АБС и ударопрочного полистирола, которые обычно применяют для получения изделий методом термоформования.

После того как прогретый лист закреплен над формой, его заставляют принять конфигурацию формы, используя один из следующих методов: а) вакуум-формование (вакуум создается в полости формы при откачивании воздуха через имеющиеся в форме отверстия или каналы); б) пневмоформование (избыточное давление воздуха или газа, равное 0,05—2 МПа, прижимает лист к форме); этот метод применяют для формования изделий из более жестких полимеров; в) штамповка в форме (усилие создается плунжером подобно тому, как это делается при штамповке металла); конфигурация плунжера подобна конфигурации полости матрицы; если формование происходит при температуре ниже, чем температура плавления (или стеклования), этот метод превращается в метод холодной вытяжки или «холодного формования».

Пока лист остается прижатым приложенным к нему усилием, материал изделия охлаждается, так как тепло из него отводится за счет теплопередачи к холодным стенкам формы. Процесс охлаждения не вызывает затруднений при формовании тонкостенных изделий (таких, как чашки, тонкостенные контейнеры) с продолжительностью цикла 1—2 с. Однако стадия охлаждения может оказаться определяющей при переработке листов толщиной 0,25—1,25 см из частично-кристаллических полимеров, для которых характерна невысокая скорость кристаллизации. При переработке листов продолжительность цикла обычно высока, но зато удается формовать крупные изделия диаметром до 4 м. На рис. 1.14 представлены схемы вакуум-формования и вакуум-формования с предварительной вытяжкой плунжером.

Основным преимуществом термоформования является низкая стоимость оснастки. Головные образцы и малые серии можно изготавливать в деревянных и эпоксидных формах. Производственные формы можно изготавливать из алюминия, так как усилия формования невелики, но требуются высокие скорости теплоотвода. Лишь для метода холодного формования необходимы стальные закаленные формы. Другое преимущество этого метода заключается в том, что он, как и метод раздува, может быть реализован непосредственно на предприятии, на котором изготавливаются изделия, деталями которых являются термоформованные элементы. Основной недостаток термоформования состоит в том, что с его помощью можно получать изделия лишь сравнительно простой формы с малой величиной поднутрений, так как в противном случае приходится применять сложные пресс-формы с подвижными утопляемыми вкладышами.

Термоформование относят к вторичным методам переработки, поскольку при этом методе изделия формуются из плоской заготовки (пленка, лист), полученной методом экструзии. Однако типичный агрегат для термоформования может быть выполнен как совместно с экструзионной установкой, так и без нее. Если объем производства не очень велик, то при формовании изделий из тонкостенных пленок используют рулоны пленки, изготовленные в другом месте. Более подробно термоформование рассмотрено в гл. 15.

Оригинальный процесс, в котором более широко используется возможность термоформования, — это так называемое топоформование [22], или предварительное формование заготовки с последующей вытяжкой (рис. 1.15). Расплав образуется в экструдере с осевым

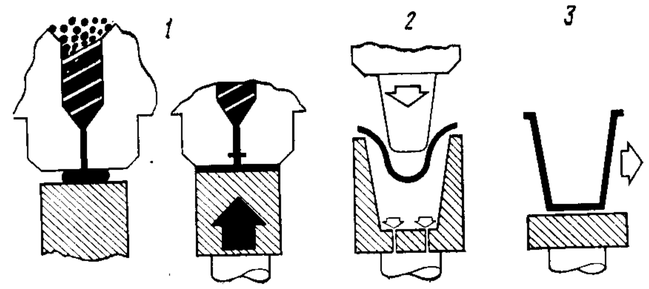


Рис. 1.15 Топформование по методу Гамильтона:

1 — экструзия заготовки и формование листа; *2* — вакуум-формование с предварительной вытяжкой на пуансоне; *3* — выгрузка готового изделия.

перемещением червяка. Порция расплава впрыскивается в плоский канал, в котором материал сжимается и превращается в тонкостенную заготовку. Затем заготовка переносится на механизм для термоформования, на котором и производится формование одним из описанных выше способов. Этот процесс имеет много преимуществ: отходы материала минимальны, так как прессованная заготовка может иметь любую форму; можно изготавливать заготовки с заданным профилем толщины; и, наконец, что наиболее существенно, плоская заготовка не подвергается охлаждению и последующему разогреву, а остается горячей до тех пор, пока не соприкасается с поверхностью формы.

Другие технологические процессы. Смешение. Отделка

Кроме рассмотренных выше основных технологических процессов существует бесчисленное множество других, менее распространенных процессов. Более того, каждый из основных технологических процессов можно подразделить на большое число очень специфических процессов. Однако обсуждение их не входит в задачи настоящей книги, в которой рассмотрены основные физико-химические принципы, лежащие в основе всех методов переработки. Технические детали индивидуальных технологических процессов, имеющие важное значение для технологии переработки полимеров, освещены в литературе.

Наконец, смешение и отделка — начальная и конечная стадии технологии изготовления изделия — оказывают определяющее влияние на качественные показатели любого технологического процесса. Смешение может осуществляться в самых различных смесительных аппаратах, некоторые из них рассмотрены в гл. 11. Отделочные операции состоят из таких многочисленных процессов, как механическая сборка, соединение отдельных частей (адгезионное, электромагнитное), герметизация (теплом, ультразвуком, токами высокой частоты), сварка (контактная, горячим газом, фрикционная, с присадочным материалом), окраска, гальваническая металлизация, вакуумная металлизация, типографская печать, покрытие ворсом и т. д. Каждый такой процесс требует создания специальной технологии и применения специализированного оборудования. Подробное детальное рассмотрение особенностей каждого из этих процессов или даже только описание их физической сущности выходит за пределы задач настоящей книги, и читателю рекомендуется обратиться к специальной литературе.

1.2. Анализ процессов переработки полимеров с позиций элементарных стадий

Технология переработки полимеров традиционно рассматривается как сумма наиболее распространенных технологических процессов: экструзии, литья под давлением, формования раздувом, каландрования, смешения и диспергирования, ротационного формования и т. п. По мере превращения науки о переработке полимеров в хорошо определенную и хорошо изученную инженерную дисциплину необходимо пересмотреть этот ставший классическим подход к анализу процессов переработки, поскольку принятый метод раздельного описания упомянутых технологических процессов приводит к неоправданным сложностям и повторениям при изучении инженерной технологии полимеров. Тщательно разработанный метод анализа должен выявить внутреннюю структуру и физическую общность существующих процессов. Это позволило бы: 1) четко сформулировать универсальные элементарные стадии, на которые можно разложить все технологические процессы; 2) создавать новые технологические процессы, различным образом комбинируя элементарные стадии.

Первый шаг при таком анализе технологии переработки полимеров состоит в четком определении ее цели. В данном случае целью, несомненно, является формование полимерных изделий. Формованию изделия могут предшествовать манипуляции, посредством которых модифицируются свойства полимера и он подготавливается к стадии формования. Готовые изделия могут подвергаться обработке, улучшающей их внешний вид. Тем не менее основным содержанием технологии переработки полимеров остается формование изделий.

Выбор метода формования определяется конфигурацией изделия. В тех случаях, когда можно использовать несколько различных методов, учитываются соображения экономики. Все многообразие методов формования, применяемых в промышленности переработки пластмасс, можно свести к следующим основным группам: 1) каландрование и нанесение покрытий; 2) экструзионное формование; 3) формование оболочек на пуансонах и матрицах; 4) формование в пресс-формах литьем под давлением и заливкой; 5) вторичное формование.

Первая группа способов формования — это непрерывные установившиеся процессы. Каландрование принадлежит к числу старейших способов переработки и широко применяется в резиновой промышленности и промышленности переработки пластмасс. К этой группе относится как классическое каландрование, так и различные непрерывные способы формирования покрытий, такие, как нанесение покрытий способом шпредингования (с помощью ракли или валика).

Экструзионное формование, являющееся наиболее важным промышленным методом, включает в себя все возможные способы формования, которые сводятся к продавливанию расплава через фильеру. К этой группе относится формование волокна из расплава, экструзия пленок и листов, труб, шлангов и профилей, нанесение изоляции на провода и кабели. Все методы формования, входящие в эту группу, также являются непрерывными процессами в отличие от методов, относящихся к трем последним группам, которые носят периодический характер.

«Оболочковое формование» охватывает такие методы, как макание, обратное макание, напыление порошком и ротационное формо-

вание. Все эти методы сводятся, по существу, к формированию сравнительно толстой оболочки на внешней или внутренней поверхности модели.

Следующая группа включает процессы литья, прессования и заливки. Все они состоят, по существу, в заполнении полости пресс-формы термопластичным или термореактивным полимером. К этой группе относят традиционное литье под давлением, трансферное прессование и компрессионное прессование. Сюда же входит обычная заливка в формы мономеров или низкомолекулярных полимеров для последующей их полимеризации.

Наконец, вторичное формование состоит в формовании изделий из предварительно отформованного полимера. К этой группе относится термоформование, раздув и холодное формование.

Реологические характеристики полимерных расплавов играют доминирующую роль в процессах формования. Применение многочисленных сведений, накопленных наукой о реологии расплавов полимеров, к анализу процессов формования является сложной, чрезвычайно важной задачей.

На стадии формования или на последующих стадиях переработки в полимере могут происходить существенные структурные изменения (например, изменение надмолекулярной структуры, развитие молекулярной ориентации), которые могут быть результатом целенаправленного воздействия, предпринимаемого для улучшения физических и механических характеристик полимера. Связь между процессами формования и изменением структуры имеет большое практическое значение. Понимание этой связи помогает выбирать оптимальный технологический процесс.

Полимер обычно поставляется на переработку в виде сыпучего материала, состоящего из твердых частиц. Формование полимера может производиться только после того, как он пройдет ряд подготовительных операций. Характер этих операций в значительной мере определяет конструкцию, размеры, сложность и стоимость перерабатывающего оборудования. Одна или несколько таких операций применяются в процессах, реализуемых в любых существующих машинах для переработки полимеров. Поэтому они будут именоваться элементарными стадиями переработки полимеров. Существует пять четко определяемых элементарных стадий:

1) перемещение сыпучего материала;
2) плавление;
3) создание давления и перекачивание;
4) смешение;
5) дегазация и разделение.

Выделение всех операций, связанных с перемещением сыпучих твердых материалов, в отдельную элементарную стадию оказывается вполне оправдано, если принять во внимание специфические особенности поведения сыпучих систем, образованных твердыми частицами полимера. Для грамотного проектирования заводов по переработке полимеров и конструирования перерабатывающего оборудования необходимо хорошо разбираться в вопросах, связанных с процессами

уплотнения и агломерации твердых частиц, распределением напряжений в бункерах машин, сводообразованием, движением сыпучих масс как под действием сил тяжести, так и под действием приложенных извне сил.

Перед формованием полимер должен быть расплавлен или нагрет до размягчения. Эта стадия занимает, как правило, больше всего времени, следовательно, именно она определяет производительность всего процесса переработки. Величины достижимых скоростей нагрева существенно ограничиваются термическими характеристиками полимеров. При этом определяющую роль играют низкая теплопроводность и склонность к термодеструкции. Первая лимитирует величину теплового потока и скорости нагрева, а вторая жестко ограничивает повышение температуры и время пребывания полимера в нагретом состоянии. Дальнейшие затруднения вызываются высокой вязкостью полимерного расплава. Все эти факторы подчеркивают необходимость поиска оптимальных конструктивных решений, обеспечивающих максимально возможные скорости плавления.

Расплав полимера должен транспортироваться, и в нем необходимо создавать избыточное давление для продавливания через формующую фильеру или нагнетания в полость формы. Эта элементарная стадия полностью зависит от реологических характеристик расплава и оказывает определяющее влияние на конструкцию перерабатывающего оборудования. Создание давления и плавление могут происходить одновременно; обе эти стадии могут взаимодействовать друг с другом. Расплав полимера может подвергаться смесительному воздействию. Смешение расплава производится с целью создания равномерного распределения температур или для получения однородной композиции (в тех случаях, когда в машину поступает смесь, а не чистый полимер). «Проработка» полимера, направленная на улучшение его свойств, и многочисленный набор смесительных операций, включающих диспергирование несовместимых полимеров, измельчение и дробление агломератов и наполнителей, — все это относится к элементарной стадии «смешение».

Элементарная стадия «дегазация и разделение» в книге не рассматривается. Эта стадия имеет особое значение в технологических процессах производства полимеров при очистке их на выходе из реактора. Следует, однако, отметить, что с дегазацией приходится встречаться и в процессах экструзии полимеров в так называемых дегазационных экструдерах. На этой стадии главную роль играют процессы массопереноса, детальный механизм которых до настоящего времени еще не изучен.

Теоретический анализ технологии переработки методов элементарных стадий, позволяющий вскрыть основные физические принципы и механизмы, заложенные в основу каждой элементарной стадии, будет не только способствовать более глубокому и всестороннему пониманию существующих методов переработки, стимулируя дальнейшую работу по созданию способов их математического описания, но также подтолкнет творческую инженерную мысль в направлении разработки улучшенных технологических процессов.

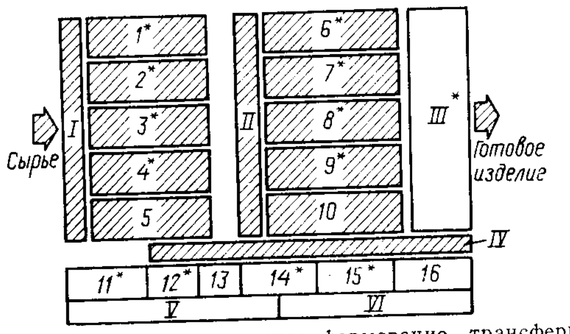


Рис. 1.16 Схема разделения процессов переработки на элементарные стадии (звездочкой отмечены вопросы, рассмотренные в тексте):

I — элементарные стадии (*1* — перемещение сыпучих твердых материалов; *2* — плавление; *3* — перекачивание и создание давления; *4* — смешение; *5* — дегазация и разделение); *II* — формование (*6* — экструзионное формование — моноволокна, пленки, листы, профили, трубы и трубки, наложение оболочек на провода и кабели; *7* — формование и разлив — литье под давлением, компрессионное формование, трансферное формование, разлив; *8* — вторичное формование — термоформование, раздув, изготовление пленки рукавным методом, холодное формование; *9* — каландрование и нанесение покрытий — каландрование, шпредингование; *10* — оболочковое формование — макание, обратное макание, напыление порошком, ротационное формование); *III* — отделочные операции (механическая сборка, склеивание, сварка, герметизация; окраска; гальваническая металлизация; вакуумная металлизация; типографская печать; формирование надмолекулярных структур); *IV* — формирование структуры в процессах переработки; *V* — инженерные основы переработки полимеров (*11* — механика сплошных сред; *12* — теория смешения; *13* — механика твердого тела; *14* — реология расплавов полимеров); *VI* — наука о полимерах (*15* — физика полимеров; *16* — химия полимеров).

Можно полагать, что такой анализ не только позволит получить ответ на вопросы, как формуется то или иное изделие и как работает та или иная машина, но и на вопросы, почему это изделие формуется именно этим методом и почему данная конструкция машины является оптимальной для его формования. Последний вопрос и составляет, по существу, основное содержание прикладной полимерной науки.

Элементарные стадии, как и операции формования, базируются на теоретических положениях механики сплошных сред, в особенности гидромеханики, теории теплопередачи, реологии полимерных расплавов, механики твердого тела, и на основных закономерностях статистической теории смешения. Другим краеугольным камнем являются закономерности физики и химии полимеров. Как уже отмечалось выше, характеристики изделий можно улучшить, изменяя надмолекулярную структуру полимера. Очевидно, чтобы правильно использовать при конструировании изделий эту дополнительную степень свободы, обусловленную специфическими свойствами полимеров, необходимо ясно представить себе связь между их структурой и свойствами.

Предлагаемый метод расчленения процесса переработки полимеров на элементарные стадии иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 1.16. Исходное сырье подготавливается к формованию, проходя через серию элементарных стадий. Эти элементарные стадии могут предшествовать формованию или осуществляться одновременно с ним. Во время этих стадий и после них происходят структурные превращения. Наконец, могут понадобиться отделочные операции (типографское нанесение надписей, отделка и т. д.), выполняемые после окончания процессов формования структуры.

Основные особенности полимеров, которые играют наиболее существенную роль в процессах переработки, кратко рассмотрены в гл. 2—4. В гл. 5—7 излагаются фундаментальные теоретические положения, на которых базируется математическое описание процессов переработки полимеров. В гл. 8—11 подробно рассматриваются элементарные стадии, а в гл. 13—16 — процессы формования. Разделяя все процессы переработки полимеров на элементарные стадии и методы формования, удается разложить их на «основные составляющие».

В качестве примера в гл. 12 приведен анализ процесса червячной экструзии в терминах «элементарных стадий». В этой же главе показано, как, используя элементарные стадии, можно синтезировать новый технологический процесс. Краткое изложение методологии разложения на элементарные стадии и последующего синтеза любого существующего технологического процесса приведено в гл. 17.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. C. Bernhardt and J. M. McKelvey*, Mod. Plast., p. 154, July 1958.
2. *T. Hancock*, Personal Narrative of the Origin and Progress of Caoutchouc or India Rubber Manufacture in England, Longmans, Brown, Green, Longmans and Roberts, London, 1857.
3. *C. Goodyear*, Gum Elastic (private printing), New Haven, Conn., 1855.
4. *J. W. Hyatt*, Ind. Eng. Chem., **6**, 158 (1914).
5. *Sir Arthur Du Cros*, Wheels of Fortune: A Salute to Pioneers, Chapman and Hall, London, 1938.
6. *M. Kaufman*, The First Century of Plastics, Celluloid and Its Sequel, Plastics Institute, London, 1964.
7. *H. R. Jacobi*, «The Historical Development of Plastics Processing Techniques», Kunststoffe, 55, March 1955.
8. *W. Haynes*, Cellulose, the Chemical that Grows, Doubleday, Carden City, N. Y., 1959.
9. *W. Woodruff*, The Rise of the British Rubber Industry During the Nineteenth Century, Liverpool University Press, Liverpool, 1958.
10. *P. Schidrowitz and T. R. Dawson*, eds., History of the Rubber Industry, Heffer, Cambridge, 1952.
11. *E. C. Worden*, Nitrocellulose Industry, Van Nostrand, New York, 1911.
12. *J. H. DuBois*, Plastics History U. S. A., Cahners Books, Boston, 1975.
13. *J. L. White*, «Elastomer Rheology and Processing», Rubber Chem. Technol., **42**, 257—338 (1969).
14. *M. Kaufman*, «The Birth of the Plastics Extruder», Polym. Plast., (June), 243—251 (1969).
15. *V. M. Hovey*, «History of Extrusion Equipment for Rubber Plastics», Wire and Wire Prod., **36**, 192 (1961).
16. *G. Schenkel*, Plastics Extrusion Technology and Theory, Iliffe Books, Ltd., London, 1966.
17. *M. Gray*, British Patent 5056 (1879).
18. *D. H. Killeffer*, Banbury the Master Mixer, Palmerton, N. Y., 1962.
19. *H. Herrmann*, Schneken Maschinen in der Versahrenstechnik, Springer-Verlag, Berlin, 1972.
20. *P. N. Richardson*, Introduction to Extrusion, Society of Plastics Engineers, Inc., Greenwich Conn., 1974.
21. Modern Plastics Encyclopedia, Vol. 53, McGraw-Hill, New York, 1976—1977.
22. *W. A. Holmes-Walker*, Polymer Conversion, Halsted Press, London, 1975.
23. *Е. Г. Фишер*, Экструзия пластмасс, пер. с англ., Химия, М., 1970.
24. *Э. Бернхардт*, Переработка термопластичных материалов, пер. с англ., Госхимиздат, М., 1962.
25. *Д. М. Мак-Келви*, Переработка термопластов, пер. с англ., Химия, М., 1965.
26. *Z. Tadmor and I. Klein*, Engineering Principles of Plasticating Extrusion, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
27. *R. M. Ogorkiewicz*, ed., Thermoplastics, Iliffe Books, Ltd., London, 1969.

28. *R. A. Eldon and A. D. Swan*, Calendering of Plastics, Butterworths, London, 1971.
29. *J. Rubin*, Injection Molding, Wiley, New York, 1973.
30. *A. B. Zimmerman*, «Processing Powdered Polyethylene», J. Macromol. Sci.; Rev., Poly. Technol., **D1** (1), 51—96 (1971).
31. *M. A. Rao and J. L. Throne*, «Principles of Rotational Molding», Polym. Eng. Sci., **12**, 237—250 (1972).

Глава 2

ПРИРОДА ПОЛИМЕРОВ

Полимерные материалы состоят из гигантских молекул, молекулярная масса которых составляет 10^4—10^7. Некоторые полимеры имеют естественное происхождение (целлюлоза, шелк, натуральный каучук, ДНК и т. д.), другие (полиэтилен, полиэфир, найлон и т. д.) — искусственное происхождение. Образование макромолекул связано со способностью определенных мономеров соединяться друг с другом с помощью ковалентных химических связей. Этот химический процесс называется полимеризацией, а образующиеся цепные молекулы могут иметь линейную, разветвленную или трехмерную (сетчатую) структуру.

Применяемые в промышленности полимеры почти всегда представляют собой смеси, в состав которых входят различные полимерные или мономерные добавки, находящиеся в твердом, жидком или газообразном состоянии. Выбор добавок диктуется требованиями к характеристикам готового изделия или стремлением облегчить процесс переработки. В качестве примера добавок, вводимых в пластмассы, можно привести наполнители, усиливающие агенты, вспенивающие агенты, пластификаторы, стабилизаторы (термостабилизаторы и антиоксиданты), смазки, красители и др.

По свойствам и областям применения чистые полимеры и полимерные композиции можно разделить на пластмассы, эластомеры и волокна. Более подробно каждая категория материалов будет рассмотрена в этой главе. Однако в книге термин «полимеры» применяется ко всем трем категориям, поскольку предлагаемый метод анализа процесса переработки приложим к каждой из них.

Один и тот же мономер может быть использован для получения большого числа различных полимеров. Первая группа структурных характеристик, которыми можно управлять, изменяя условия полимеризации, включает в себя молекулярную массу, степень разветвленности и плотность пространственной сетки. Поскольку на процесс полимеризации влияет большое число случайных факторов, совершенно невероятно, чтобы все цепные молекулы полимера имели одинаковую длину, одинаковое число ответвлений и т. д. Скорее можно ожидать существования более или менее широкого распределения этих структурных характеристик. Поэтому оказывается необходимым определять молекулярную массу, разветвленность и густоту сетки через их средние значения. При этом используются

две усредненные характеристики молекулярной массы, отличающиеся способом статистической оценки доли молекулярных цепей, имеющих одинаковую длину.

Если принимается во внимание числовая доля фракций данного состава от общего числа молекул образца, то такая характеристика называется среднечисловой молекулярной массой $\overline{M}_n$ и ей соответствует средняя длина молекулярной цепи $\bar{x}_n$; если во внимание принимается массовая доля, то в результате получают среднемассовую молекулярную массу $\overline{M}_w$ и среднемассовую длину молекулярной цепи $\bar{x}_w$:

$$\overline{M}_n = M_0\bar{x}_n = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} xy_x \qquad (2.1\text{-}1) \qquad \overline{M}_w = M_0\bar{x}_w = M_0 \sum_{x=1}^{\infty} xw_x \qquad (2.1\text{-}2)$$

где M_0 — молекулярная масса мономерного звена; y_x и w_x — соответственно мольная и массовая доли фракций, содержащих молекулы, состоящие из x мономерных звеньев.

Средние молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение можно определить, исследуя характеристики слабоконцентрированных растворов полимеров, различными методами, включая гельпроникающую хроматографию *. Зависимость $\overline{M}_w/\overline{M}_n \geqslant 1$ справедлива для всех полимеров, причем крайний случай (равенство единице) относится к монодисперсным образцам, все молекулы которых имеют одинаковую молекулярную массу.

Следующей структурной характеристикой, определяемой химическими методами, является расположение мономерных звеньев, которое может носить линейно-регулярный и пространственно-регулярный характер. Пример структуры первого типа, в которой мономерные звенья упорядоченно расположены в полимерной цепи, приведен на рис. 2.1, *а*. При этом различают варианты присоединения «голова к хвосту» (рис. 2.1, *а* слева) и «голова к голове» (рис. 2.1, *а* справа). Полимерные молекулы, которым присуща пространственная упорядоченность, называют стереорегулярными. Эта особенность строения имеет большое значение в случае полимеров (α-олефинов), таких, как полипропилен. Так, изотактический полипропилен — это жесткий полукристаллический полимер с температурой плавления 165 °С, в то время как атактический полипропилен аморфен, мягок и липок уже при комнатной температуре.

Молекула полимера может быть образована полимеризацией двух или более мономеров. Если молекула вещества состоит из двух чередующихся мономеров А и В, то оно называется сополимером. Если одновременно сополимеризуются три мономера, то получающееся вещество называют терполимером. Сополимеризацию используют для того, чтобы сообщить получающемуся сополимеру свойства, присущие каждому из отдельно взятых гомополимеров. В зависимости от характера взаимного расположения звеньев сопо-

* D. C. Мур [J. Polym. Sci., 2, N 4, 835 (1964)] впервые описал этот метод фракционирования полимеров.

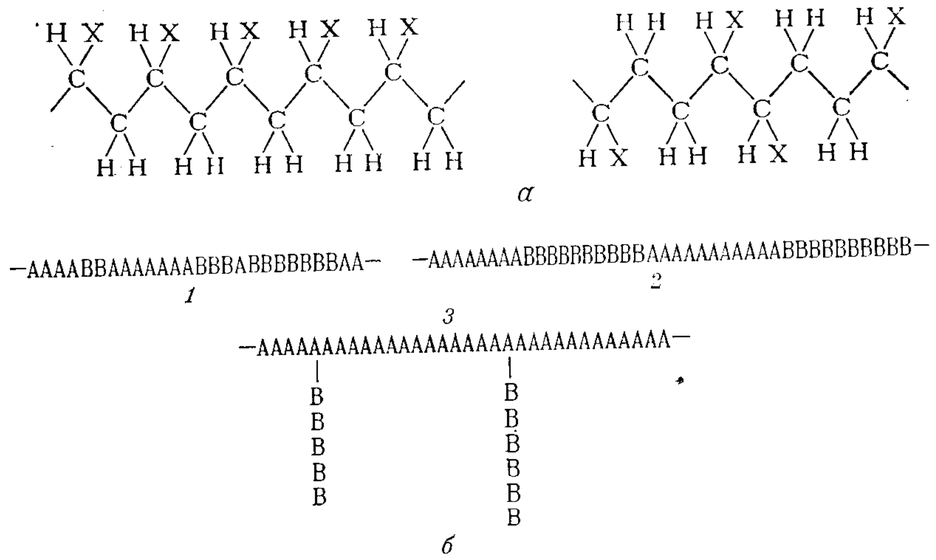


Рис. 2.1. Конфигурации полимерных цепей:

а — конфигурации молекул гомополимера (слева — «голова к хвосту», справа — «голова к голове»); *б* — конфигурации молекул сополимера (*1* — статистический блок-сополимер; *2* — регулярный блок-сополимер; *3* — привитой сополимер).

лимеров различают статистические сополимеры, регулярные блок-сополимеры и привитые сополимеры (рис. 2.1, *б*).

Сополимеризация существенно увеличила полезность многих гомополимеров; хорошим примером является так называемый ударопрочный полистирол, представляющий собой полимер стирола с бутадиеном, обладающий высокой ударной вязкостью. Существенно отметить, что свойства сополимеров и терполимеров отличаются от свойств механических смесей, полученных смешением гомополимеров.

Длинные цепные молекулы, содержащие большое число ковалентных связей, оказываются способными принимать различные конформации *. Конформациями принято называть различные пространственные формы полимерной цепи, реализуемые поворотом одной части молекулы относительно другой вокруг направления соединяющей их химической связи. Их можно рассматривать на локальном уровне — ближний конформационный порядок (статистическая, зигзаг или спиральная) или как характеристику, описывающую форму всей цепи — макромолекулярная конформация (складчатая, статистический клубок, выпрямленная конформация). Конформации, характеризующие дальний конформационный порядок (такие, как выпрямленные цепи или длиннопериодная складчатость), могут быть получены в результате воздействия на расплав деформаций сдвига или растяжения или при помощи отжига. Следовательно, переработка полимеров, которая включает как деформирование,

* Не все полимерные молекулы обладают гибкостью. Существуют и жесткие молекулы (поли-*п*-фенилентерефталамид, лестничные полимеры и т. д.). Интерес к ним обусловлен не только их структурой, но также их высокой термостойкостью.

так и термообработку, влияет на конформацию макромолекул полимеров и таким образом изменяет их свойства. Примеры ближнего и дальнего конформационного порядка приведены на рис. 2.2.

Складчатая конформация типична для кристаллических областей; статистический клубок типичен для аморфных полимеров, находящихся в жидком, высокоэластическом (каучукоподобном) или твердом (жесткие клубки) состоянии.

Каждое мономерное звено полимерной молекулы — это участок, на котором возникают межмолекулярные взаимодействия. Поскольку в любой полимерной молекуле число мономерных звеньев велико, уровень межмолекулярных взаимодействий между цепями очень высок. Внешнее проявление этой особенности состоит в том, что полимеры являются либо высоковязкими жидкостями, либо твердыми телами. Для полимерных материалов справедливо следующее неравенство *:

$$\sum_{1}^{\bar{x}_n} \left[\begin{array}{c}\text{Силы межмолекулярного взаимодействия,}\\ \text{приложенные к каждому мономолекулярному звену}\end{array}\right] > \begin{array}{l}\text{Прочность любого вида связей,}\\ \text{существующих в основной цепи}\end{array}$$

* Этим объясняется тот факт, что при повышенных температурах происходит не испарение полимеров, а их термодеструкция.

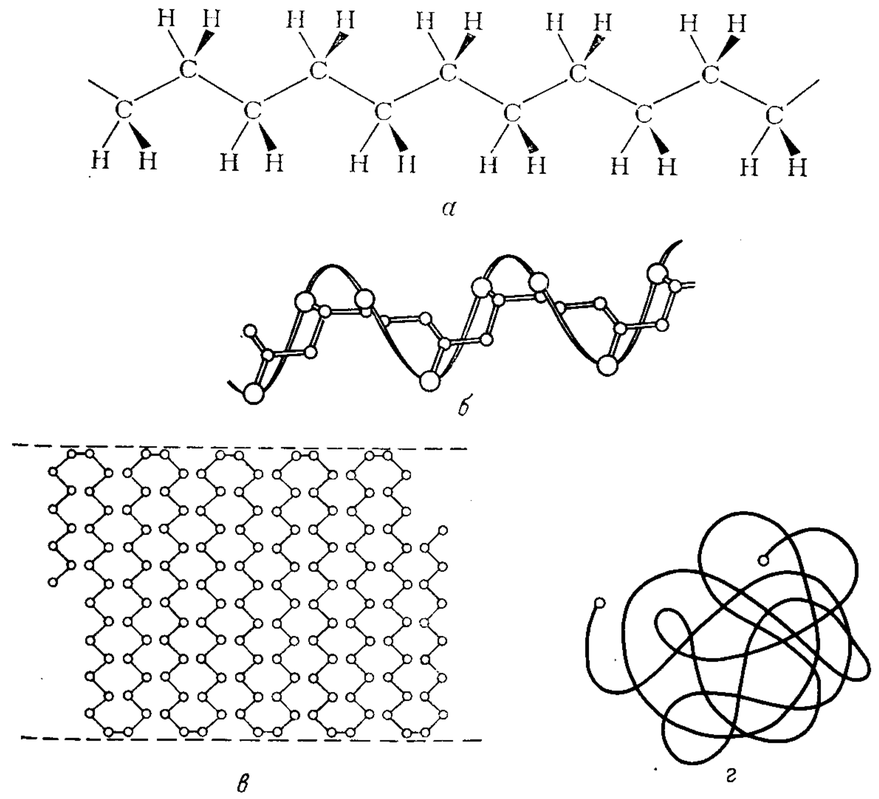


Рис. 2.2. Ближний и дальний конформационный порядок в полимерной молекуле:

а — плоский зигзаг молекулы линейного полиэтилена; *б* — винтовая конформация молекулы изотактического полипропилена; *в* — складчатая конформация отдельной полимерной молекулы; *г* — статистический клубок.

Полимеры с высоким уровнем межмолекулярного взаимодействия (водородные связи, диполи) удовлетворяют приведенному неравенству уже при значении $\bar{x}_n \approx 200$; в случае слабых вторичных сил (дисперсионные силы) — при $\bar{x}_n \approx 500$.

Во всех случаях с увеличением молекулярной массы прочность полимеров возрастает. Кроме сил межмолекулярного взаимодействия на свойства полимеров существенное влияние оказывают межмолекулярные зацепления, которые также соединяют друг с другом отдельные группы макромолекул. Поэтому перелом кривой зависимости вязкости при нулевой скорости сдвига от молекулярной массы (рис. 2.3) обычно объясняют появлением молекулярных зацеплений. Уровень реализации сил межмолекулярного взаимодействия зависит от расстояния между участвующими во взаимодействии элементами химической структуры, поскольку в первом приближении эти силы убывают пропорционально седьмой степени этого расстояния. Поэтому рассмотрим состояния, в которых может существовать полимер и которые характеризуются различными значениями удельного объема и разной степенью молекулярной упорядоченности.

Существуют два класса полимеров: полностью аморфные и частично-кристаллические. Аморфные полимеры состоят из неупорядоченно-упакованных цепей, состояние которых характеризуется температурой стеклования, выше которой они превращаются из хрупких стеклообразных тел в резиноподобные эластичные вещества. Ниже температуры стеклования статистические молекулярные клубки лишены гибкости, в то время как выше температуры стеклования они становятся гибкими. Частично-кристаллические полимеры ниже температуры плавления состоят из аморфных и кристаллических участков. Аморфные участки реагируют на изменение температуры так, как было указано выше. Кристаллические участки представляют собой кристаллиты, образованные из складчатых цепей. Обычно кристаллические участки имеют морфологию сферолитов.

Поляризуемость полимерной молекулы по направлению главной оси и поперек ее различна. Поскольку главные оси полимерных молекул ориентированы перпендикулярно радиусу сферолита, такие агрегаты обладают способностью к двулучепреломлению и рассеивают лучи света, если их размер оказывается соизмерим с длиной волны видимого света (в то же время аморфные полимеры, например полистирол, оптически прозрачны). Размеры сферолитов влияют не только на оптические свойства полимеров, но также и на их механические характеристики. Степень кристалличности, число и размеры кристаллитов так же, как и скорость кристаллизации, существенно зависят как от температуры кристаллизации (отжига), так и от величины молекулярной ориентации (степени ориентации) в момент кристаллизации, вызванной воздействием внешнего поля механических напряжений.

Типичная форма температурных зависимостей удельного объема как для аморфных, так и для частично-кристаллических полимеров представлена на рис. 2.4. В табл. 2.1 приведены сведения о темпе-

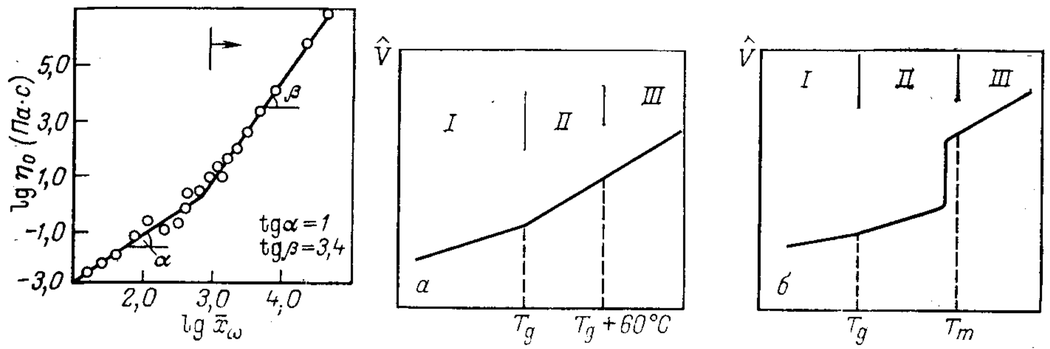


Рис. 2.3. Зависимость вязкости при нулевой скорости сдвига от среднемассовой степени полимеризации полиизобутилена при 217 °С. (Стрелкой показана область существования зацеплений.)

Рис. 2.4. Температурная зависимость удельного объема $\hat{V}$ полимеров:

а — аморфные (*I* — стеклообразное твердое тело; *II* — каучукоподобное тело; *III* — расплав); *б* — частично-кристаллические (*I* — хрупкое тело; *II* — эластичное жесткое тело; *III* — расплав).

ратурах стеклования и плавления ряда наиболее распространенных полимеров. Там же можно найти информацию об областях их применения. Значения температур плавления и стеклования по сравнению с комнатной температурой в совокупности со структурными свойствами полимеров можно использовать для следующей их классификации:

1) эластомеры — полимеры, имеющие пространственную структуру, образованную трехмерной молекулярной сеткой, прочными зацеплениями или микрокристаллическими участками; температура стеклования эластомеров удовлетворяет условию $T_g + 75\,°C \leqslant \leqslant T_{комн}$;

2) стеклообразные полимеры — аморфные вещества, температура стеклования которых удовлетворяет условию $T_g \geqslant T_{комн} + 75\,°C$;

3) частично-кристаллические полимеры — вещества, степень кристалличности которых составляет 50—90 %, а температура стеклования намного ниже температуры плавления и существенно выше комнатной температуры;

4) волокна — высококристаллические полимеры, легко подвергающиеся ориентации, температура плавления которых удовлетворяет условию $T_m > T_{комн} + 150\,°C$.

Некоторые стеклообразные и частично-кристаллические полимеры (например, полиамид 6, ПП, ПЭТФ) применяют и как пластмассы, и как волокна.

Как отмечалось выше, поведение полимерных молекул, находящихся во всех аморфных состояниях: стеклообразном, высокоэластическом, в расплаве и в растворе, — можно описывать, считая, что в равновесном состоянии они имеют конформацию статистического клубка. В стеклообразном состоянии подвижность полимерной цепи отсутствует, во всех остальных состояниях она имеется. Исключение составляют лишь жесткоцепные системы. Таким образом,

Таблица 2.1. Температуры стеклования и плавления ряда полимеров, области их применения

Полимер	T_g, °С	T_m, °С	Область применения
Линейный полиэтилен	—110	134	Экструзия, литье под давлением, формование раздувом бутылок и тары
Разветвленный полиэтилен (ПЭНП)	—110	115	Гибкие упаковочные пленки; эластичные экструзионные и литые изделия
Полистирол (ПС)	90—100	—	Прозрачные экструзионные и литые изделия; вспененные изделия
Поливинилхлорид (ПВХ)	87	—	Жесткие и пластифицированные экструзионные изделия — трубы, листы, профили
Полипропилен (ПП)	—10	165	Жесткие экструзионные и литые изделия
Полиамид 6,6 (ПА)	50	240	Волокна, литые и экструзионные изделия
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	70	260	Волокна, прочные прозрачные пленки
Полиоксиметилен (ПОМ)	—50	180	Жесткие литые машиностроительные детали
Поликарбонат (ПК)	150	—	Жесткие литые прозрачные изделия
Полиметилметакрилат (ПММА)	90—100	—	Прозрачные литые листы; литые изделия
Политетрафторэтилен (тефлон) (ПТФЭ)	125	327	Экструдированные трубы; блоки, полученные спеканием ленты
Полиакрилонитрил (ПАН)	105	250	Высокомодульные волокна
Полиизобутилен (ПИБ)	—70	—	Адгезивы, покрытие бумаги, сополимеры с изопреновым каучуком
Полибутадиен (ПБ)	—88	—	Бутадиенстирольный и бутадиеннитрильный каучуки

сегментальное движение молекулярных цепей, обусловленное тепловой энергией, подобно движению клубка перепутанных извивающихся длинных дождевых червей. При деформации такой системы суммарная величина статистической неупорядоченности уменьшается, поэтому система стремится возвратиться к состоянию, которому отвечает максимальное значение энтропии. Именно вследствие этого возникает восстанавливающая сила в идеальных резинах (теория каучукоподобной высокоэластичности):

$$f = -T\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_{T,\,P} \qquad (2.1\text{-}3)$$

Здесь T — температура, ε — суммарная деформация, S — конформационная энтропия, равная

$$S = k \ln \Omega \qquad (2.1\text{-}4)$$

где k — константа Больцмана; Ω — общее число конформационных микроскопических состояний, возможных для систем при заданной величине деформации.

Высокоэластичность идеальных резин имеет энтропийную природу; иначе говоря, их сопротивление деформации является следствием уменьшения их конформационной энтропии. Такое поведение в корне отлично от энергетической упругости, присущей стеклам и кристаллам, для которых сопротивление деформации является следствием противодействия поля внутримолекулярных сил.

Резины — это твердые тела, имеющие пространственную трехмерную сетку из соединенных между собой полимерных цепей, которая препятствует их течению и обеспечивает при каждом уровне деформации существование определенной восстанавливающей силы. В растворах и расплавах полимеров, так же как и в аморфных участках частично-кристаллических полимеров выше температуры стеклования, восстанавливающая сила будет со временем уменьшаться. Иначе говоря, в них при внезапном приложении деформации возникают силы (или напряжения), которые релаксируют во времени. Причину такого поведения объясняет выражение (2.1-3). Абсолютная величина ΔS с течением времени уменьшается, так как гибкие, жестко не закрепленные цепные молекулы под влиянием теплового движения вновь возвращаются к статистическим конформациям, преодолевая силы межмолекулярного воздействия, препятствующие сворачиванию в клубок (рис. 2.5).

По окончании процесса релаксации такой материал будет сохранять приданную деформацией форму, поскольку восстанавливающие силы полностью отрелаксировали. Иначе говоря, по мере стремления t к бесконечности такой материал будет вести себя подобно жидкости, стремящейся принять форму сосуда. С другой стороны, чем быстрее устранены причины, вызвавшие деформацию, тем больше будут внутренние восстанавливающие силы и тем меньше восстановленная форма будет отличаться от первоначальной.

Скорость релаксации напряжений можно охарактеризовать с помощью константы λ, называемой временем релаксации, при этом принимаем, что спад напряжений описывается обычной экспонентой (см. рис. 2.5, *в*). Время релаксации характеризует движения клубков, обеспечивающие достижение максимальной энтропии. Простейшим безразмерным критерием, полезным для понимания реакции гибких цепей, является число Деборы (De):

$$\mathrm{De} = \lambda / t_{\mathrm{exp}} \qquad (2.1\text{-}5)$$

где t_{exp} — продолжительность эксперимента.

Число Деборы представляет собой отношение двух характерных времен: времени, необходимого для реализации перемещения гибких цепей, ко времени, предоставляемому для таких перемещений экс-

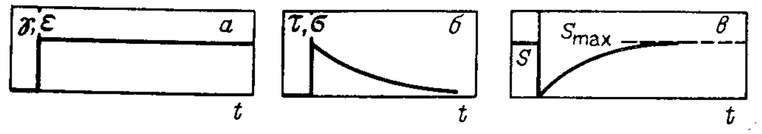


Рис. 2.5. Схематическое представление процесса релаксации напряжений в гибкой аморфной полимерной системе:

а — приложенная деформация; *б* — релаксация результирующих напряжений (восстановление); *в* — временная зависимость конформационной энтропии.

периментатором. Таким образом, можно представить себе три вида условий:

1) $De \to \infty$; эластичное, не имеющее пространственной сетки вещество ведет себя как твердое тело;

2) $De \to 0$; эластичное, не имеющее пространственной сетки вещество ведет себя как жидкость;

3) при любых промежуточных значениях числа Деборы такие материалы будут вязкоупругими; следовательно, они будут вести себя частично как упругие твердые тела, частично как вязкие жидкости.

Аналогичным образом можно объяснить зависимость поведения полимерного расплава от действующей скорости деформации $\dot{\gamma}$ ($с^{-1}$). По мере роста $\dot{\gamma}$ величина $1/\dot{\gamma}$, определяющая время эксперимента, в течение которого может происходить взаимное перемещение молекулярных цепей, уменьшается; это проявляется в уменьшении доли жидкостных свойств расплава и увеличении его эластичности. Поскольку поведение вязкоупругих веществ зависит от значения числа Деборы, свойства таких веществ, зависящие от движения гибких молекулярных цепей, оказываются зависимыми от времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. X. Schmidt and C. A. Marlies*, Principles of High-Polymer Theory and Practice, McGraw-Hill, New York, 1948.
2. *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
3. *C. E. Schidknecht*, Polymer Processes, Wiley, Interscience, New York, 1956.
4. *Л. Трелоар*, Физика упругости каучука, пер. с англ., Издатинлит, М., 1953; *L. R. G. Treloar*, The Physics of Rubber Elasticity, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1958.
5. *А. Тобольский*, Свойства и структура полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1964.
6. *Ч. Тенфорд*, Физическая химия полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1965.
7. *F. Bueche*, Physical Properties of Polymers, Wiley-Interscience, New York, 1962.
8. *M. L. Miller*, The Structure of Polymers, Van Nostrand Reinhold, New York, 1966.
9. *R. W. Lenz*, Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, Wiley-Interscience, New York, 1967.
10. *F. A. Bovey*, Polymer Conformation and Configuration, Academic Press, New York, 1969.
11. *Дж. Феррн*, Вязкоупругие свойства полимеров, пер. с англ., Издатинлит, М., 1963;
J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd ed., Wiley, New York, 1970.
12. *F. Rodriguez*, Principles of Polymer Systems, McGraw-Hill, New York, 1970.
13. *Ф. Бильмеер*, Введение в химию и технологию полимеров, пер. с англ., Издатинлит, М., 1958;
F. W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1971.
14. *D. J. Williams*, Polymer Science and Engineering, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1971.

Глава 3
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПОЛИМЕРАХ

3.1. Формирование структуры

Полимеры благодаря своей макромолекулярной природе способны изменять конформации в широком спектре. Переход от одной конформации к другой происходит за очень короткое время при температурах переработки, но становится очень длительным при температурах эксплуатации. Это обстоятельство может быть использовано инженерами-переработчиками, которые могут проводить отдельные стадии процесса переработки таким образом, чтобы при высоких температурах добиться расположения молекулярных цепей в нужном порядке, а затем быстрым охлаждением расплава до температур эксплуатации зафиксировать полученные структуры в изделиях. Таким образом, формирование структур является результатом целенаправленных технологических воздействий.

На практике очень трудно избежать формирования структур при любых процессах переработки, за исключением таких сравнительно медленных процессов, как формование разливом и компрессионное прессование. Часто, однако, формирование структур в процессах переработки носит случайный характер, плохо поддающийся объяснению, и кажется неизбежным злом (особенно в тех случаях, когда оно проявляется в потере стабильности размеров). С другой стороны, в переработке полимеров существуют классические примеры целенаправленного формирования структур: при производстве ориентированного волокна (экструзия с последующей вытяжкой) и при получении пленок с одно- и двухосной ориентацией методом экструзии или при изготовлении пленок методом полива на барабан с целью формирования структур, придающих пленке необходимые механические и оптические свойства.

Формирование структур используется не только при переработке полимеров. Этот технологический прием давно применяется в металлургии. В качестве примера можно привести создание широкого диапазона различных свойств у стали путем термообработки.

Возможность целенаправленного формирования структур во время переработки полимеров обусловлена анизотропией макромолекул, связанных с прочными химическими связями, действующими вдоль главной цепи макромолекулы, и слабыми, но многочисленными межмолекулярными связями, действующими в поперечном направлении.

При формировании структур в равновесных и строго контролируемых условиях можно получать изделия с совершенно уникальными свойствами. Однако, как это было отмечено Максвеллом [1], промышленные технологические процессы изготовления изделий должны проводиться при скоростях, исключающих возможность формирования равновесных структур. Лишь в тех случаях, когда эти неравновесные структуры оказываются принципиально отлич-

ными от равновесных, можно ожидать появления заметных эффектов, заслуживающих исследования. Изменение свойств, достигаемое за счет формирования структур, иллюстрируется табл. 3.1.

Модуль упругости при растяжении обычного ПЭВП на один-два порядка ниже, чем у стали, алюминия, стекла и углеродного волокна. Однако, по данным Саузерна, Портера и Уорда, модуль упругости волокна и ПЭВП может в 10 раз превышать модуль упругости обычного ПЭВП и быть соизмеримым с модулем упругости алюминия и стекловолокна. Более того, рассчитанный теоретически модуль упругости полностью выпрямленной молекулярной цепи ПЭВП оказывается сравнимым с модулем упругости стали и углеродного волокна. Удельный модуль упругости при растяжении такой идеальной структуры является максимальным из известных. Таким образом, можно себе представить композиционный материал, состоящий из полиэтиленовой матрицы, армированной полностью вытянутыми молекулами ПЭВП. Линденмеер [3] назвал эту гипотетическую структуру «однородным композитом». Техническая целесообразность получения изделий с такой структурой совершенно очевидна.

Направленное структурообразование не только позволяет увеличить модуль упругости при растяжении; с его помощью удается существенно увеличить прозрачность и температуропроводность полимеров. Так, подвергая образцы ПЭВП экструзионной вытяжке

Таблица 3.1. Примерные значения E, ρ и E/ρ при растяжении полимеров и других конструкционных материалов

Материал	Модуль упругости $E \cdot 10^{-3}$, МПа	Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м³	Удельный модуль упругости E/ρ
Полимеры			
обычный ПЭВП	1—7	1	1—7
ориентированное волокно из ПЭВП, полученное экструзионным способом[a]	≈70	1	≈70
специальное холоднотянутое волокно из ПЭВП[b]	68	1	68
волокно «кевлар» фирмы «Дюпон»[b]	132	1,45	92
предельное теоретическое значение для полимеров с полностью вытянутыми цепями:			
ПЭВП и ПВА[d]	240—250	1	240—250
остальные полимеры[d]	<140	≈1	140
Другие материалы	<70	—	—
сплавы алюминия	63	2,54	35
стекловолокно E[c]	≈200	—	—
стали	420	2,0	210
углеродное волокно RAE[c]			

[a] *J. H. Southern, R. S. Porter.* J. Appl. Polym. Sci., 14, 2305 (1970).
[b] *G. Capaccio, I. M. Ward.* Polym. Eng. Sci., 15, 219 (1970).
[c] *W. Watt, N. Phillips, W. Johnson.* The Engineer, May 27 (1960).
[d] *I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae.* J. Polym. Scil., C15, 75 (1966).

и кристаллизации при температуре плавления, удается повысить их прозрачность, если одновременно подвергать полимер деформации простого сдвига. Несмотря на то что морфологические причины повышения прозрачности полностью не ясны, практическая ценность этого эффекта не вызывает сомнений. Ханзену и Бернье удалось в 10 раз увеличить температуропроводность в направлении ориентации в ориентированном ПЭВП [4] по сравнению с неориентированным материалом.

Приведенные экспериментальные данные и результаты теоретических оценок касались ПЭВП, который является наиболее гибким и поэтому легче всего поддается ориентации по сравнению с другими полимерами. Однако аналогичные эффекты, как этого и следовало ожидать, наблюдались и для остальных полимеров. Для понимания причин, вызывающих изменение свойств, достигаемое регулируемым формированием структур, необходим детальный анализ деформационных и температурных воздействий, которым подвергается полимер в процессе переработки. Такой анализ стал проводиться лишь сравнительно недавно, хотя в течение последних 30 лет исследовалась роль надмолекулярных структур, морфологии и порядка в кристаллических и аморфных полимерах в равновесных условиях. Понимание характера равновесной морфологии позволяет правильно оценить потенциальные возможности, которые дает регулирование структур.

3.2. Морфология полимерного монокристалла

Все используемые в технике кристаллизующиеся материалы являются поликристаллитами. Иначе говоря, все они состоят из множества кристаллических областей, каждая из которых граничит с другими кристаллическими или аморфными областями. Поэтому морфология кристаллизующихся материалов носит очень сложный характер. По этой причине основные характеристики их изучают на монокристаллах. Полимеры не являются исключением. Полимерные монокристаллы выращивают из слабоконцентрированных растворов. При температуре кристаллизации способный к кристаллизации полимер высаживается из раствора в виде крошечных пластинок (ламелей), имеющих все характерные черты кристалла, например регулярные грани (видны при электронной микроскопии), и дающих дифракционные картины, присущие монокристаллам. Необходимость применения электронного микроскопа или оптического микроскопа с большим увеличением обусловлена очень малыми размерами полимерных кристаллов: максимальные размеры монокристалла ПЭВП составляют несколько мкм, в то время как его толщина очень невелика — порядка 100 Å. Монокристаллы других полимеров имеют форму полых пирамид, которые часто закручиваются по спирали, что свидетельствует о существовании винтовых дислокаций. Детальное рассмотрение природы монокристаллов можно найти у Джейла [5], Келлера [6] и Шульца [7]. Наиболее важная и неожиданная особенность монокристаллов состоит в наличии практи-

чески перпендикулярной ориентации молекулярных цепей относительно кристаллографических плоскостей кристалла. Объяснить эту особенность можно только складыванием молекулярной цепи, так как длина цепи обычно составляет около 10^4 Å, в то время как толщина ламели равна примерно 100 Å. Складывание цепи схематически представлено на рис. 3.1. Эта особенность присуща всем кристаллизующимся полимерам. При некоторой постоянной температуре кристаллизации длины складок одинаковы, причем при повышении температуры кристаллизации длина складок увеличивается (рис. 3.2). Причины, по которым происходит складывание цепей, подробно рассмотрены Линденмеером [8]. Основной причиной является то, что складывание цепей снижает до минимума уровень свободной энергии, при котором начинается процесс кристаллизации.

Отдельные кристаллы состоят из элементарных ячеек, простейших упорядоченных элементарных объемов, пространственное повторение которых образует монокристалл. Таким образом, элементарная ячейка позволяет судить о том, как молекулы упаковываются в кристалл. Элементарная кристаллографическая ячейка полиэтилена имеет орторомбическую пространственную структуру (рис. 3.3). Это означает, что такая ячейка может быть охарактеризована размерами трех взаимно перпендикулярных осей a, b и c, имеющих различную длину. Ось c совпадает с направлением осей, складывающихся в единичный кристалл молекул полиэтилена. Таким образом, при одноосном растяжении мерой молекулярной ориентации может быть величина угла, образованного кристаллографической осью с направлением растяжения. В поликристаллических структурах приходится определять среднее значение этого угла для всего ансамбля имеющихся кристаллитов (единичных кристаллов).

Некоторые полимеры являются полиморфными веществами; это означает, что они могут кристаллизоваться в различных кристаллических формах,

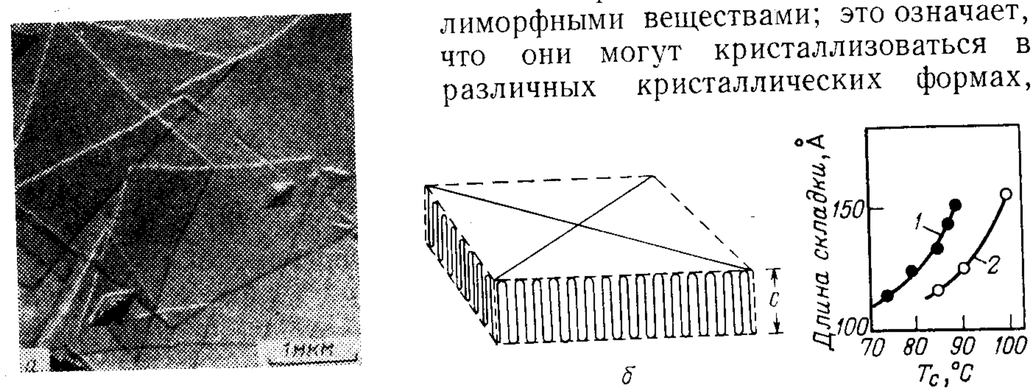
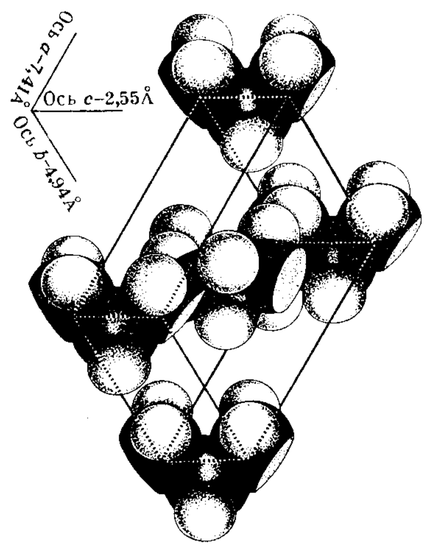


Рис. 3.1. Схема складывания цепей в монокристалле.

Рис. 3.2. Величина большого периода (определяющая длину складки) в монокристалле ПЭВП в зависимости от температуры кристаллизации для двух растворителей:

1 — ксилол; *2* — октан.

Рис. 3.3. Элементарная ячейка полиэтилена.



характеризующихся разной молекулярной упаковкой или различными элементарными кристаллографическими ячейками [5]. Естественно, что свойства таких структур отличаются друг от друга. Оказывается, что, изменяя термическую или деформационную предысторию, можно изменять форму кристаллических структур. Следовательно, полиморфизм предоставляет технологу еще одну возможность целенаправленного управления надмолекулярной структурой в процессах переработки.

Приведем ряд примеров. Изотактический полипропилен обычно кристаллизуется в моноклинной форме. Однако при быстром охлаждении полипропилен кристаллизуется в виде сферических агломератов, состоящих из несовершенных гексагональных кристаллитов [9, 10]. Аналогичные результаты получил Уайт с сотр., исследуя волокно изотактического ПП, охлаждавшееся на воздухе и в воде [11]. Полибутен-1 при кристаллизации из расплава обычно образует кристаллы формы II [12]. Однако если расплав полибутена-1 подвергнуть деформации и только после этого произвести изотермическую кристаллизацию, то он кристаллизуется преимущественно в виде стабильных кристаллов формы I. Полимер, состоящий из кристаллов формы I, обладает более высокой плотностью ($\rho_I = 930$, $\rho_{II} = 877$ кг/м^3). Более того, в ряде случаев наблюдается переход кристаллической формы II в форму I с максимальной скоростью при комнатной температуре [13]. Поэтому можно ожидать, что любые изделия из полибутена-1 будут подвергаться усадке при хранении. Величина этой усадки с увеличением деформации расплава уменьшается. Таким образом, инженер-технолог, прибегая к ориентации расплава, может избавиться от этой неприятной особенности весьма полезного полимера.

Складчатая структура содержит довольно большое количество дефектов, сконцентрированных в основном на поверхности складок (рис. 3.4, *а*). Поэтому можно представить монокристалл, состоящий из многослойных складчатых кристаллических областей, разделенных аморфными прослойками. Особенно большое значение имеют свободные концы цепей и проходные молекулы, входящие одновременно в несколько монокристаллов (рис. 3.4, *б*). Так как монокристаллы имеют многослойную структуру, то свободные концы цепей могут играть роль связующих элементов между слоями. Более того, аморфные прослойки сообщают многослойному кристаллу определенную податливость и облегчают происходящую при отжиге перестройку кристаллической структуры.

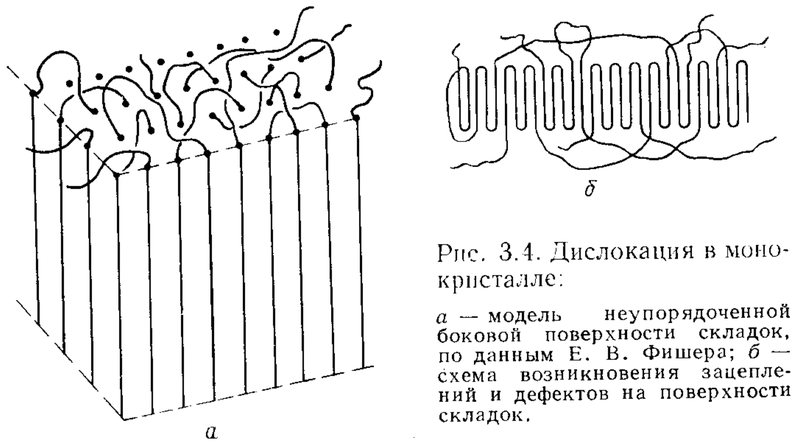


Рис. 3.4. Дислокация в монокристалле:

а — модель неупорядоченной боковой поверхности складок, по данным Е. В. Фишера; *б* — схема возникновения зацеплений и дефектов на поверхности складок.

Отжиг оказывает очень сильное влияние на структуру и свойства монокристаллов. С повышением температуры отжига длина складок увеличивается (рис. 3.5). Изменение длины складок возможно лишь при наличии определенной подвижности, которая, как полагают, связана с существованием дефектов на поверхности слоев. Увеличение толщины ламелей приводит также и к росту температуры плавления. Можно найти теоретическую связь между длиной складки и температурой плавления [14]; рассчитанная равновесная температура для цепей «бесконечной» длины составляет $T_m^0 = 141$ °С. Экспериментальные и расчетные данные представлены на рис. 3.6. Угловой коэффициент теоретической кривой составляет $2\sigma_e T_m^0/\Delta H_f$, где σ_e — свободная поверхностная энергия, T_m^0 — равновесная температура плавления при бесконечной длине складки, ΔH_f — теплота плавления.

Монокристаллы, образующиеся при кристаллизации из малоконцентрированных растворов при одновременном действии поля напряжений, могут сильно отличаться от простых складчатых ламелей. Кристаллы, полученные в условиях вызванной течением

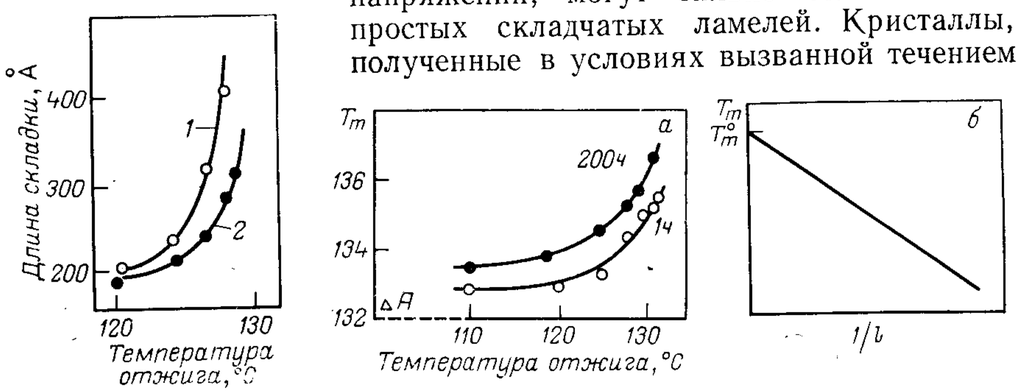


Рис. 3.5. Влияние температуры отжига на длину ламелей монокристаллов ПЭВП с различной молекулярной массой $\overline{M}_w$:
1 — 52 000; *2* — 520 000.

Рис. 3.6. Влияние температуры и продолжительности отжига (*а*), а также длины ламелей (*б*) на температуру плавления ПЭВП (*а* — эксперимент, *б* — теория). Числа у кривых — продолжительность отжига; *А* — неотожженный образец.

кристаллизации, обладают весьма специфической морфологией, напоминающей диски или пластины, нанизанные на общий, центральный стержень (рис. 3.7). Такие надмолекулярные структуры получили название структур типа «шиш-кебаб». Иногда поверхность кристаллов «шиш-кебаб» бывает покрыта своеобразной «вуалью», образованной, по-видимому, длинными проходными молекулами, участвующими одновременно в ламелях соседних кристаллических дисков; такие разновидности морфологии являются следствием существования на поверхности складок, как это отмечалось выше, дефектов структуры [16]. Характер строения структур типа «шиш-кебаб» заставляет предполагать, что стержень образован полностью распрямленными цепями, в то время как плоские диски состоят из складчатых цепей, раздельно растущих от центрального стержня.

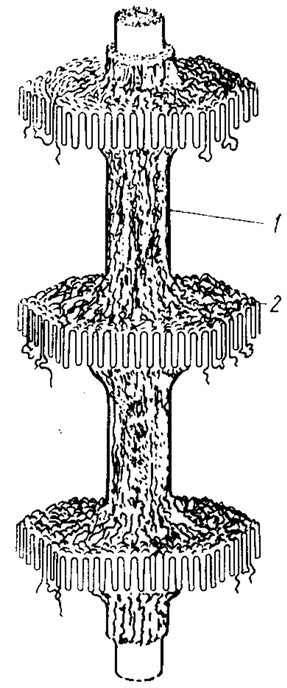


Рис. 3.7. Схема структуры «шиш-кебаб».

Представление о строении плоских дисков нашло экспериментальное подтверждение. Одновременно оказалось, что структура стержня содержит, по всей видимости, наряду с выпрямленными цепями большое число складчатых цепей и дефектов. При отжиге число таких складчатых цепей увеличивается. Риджике и Манделькерн [17] подвергли отжигу при температуре 142 °С кристаллы полиэтилена, полученные в условиях вызванной течением кристаллизации, и заметили, что у них наблюдается «хвост» (остаток), плавящийся при температуре 152 °С, что указывает на существование в них участков полностью выпрямленных цепей. Критическая скорость вращения мешалок, при которой начинается формирование структур типа «шиш-кебаб», связана, по-видимому, с возникновением в растворе вихрей Тейлора [18], являющихся следствием ветвления встречных течений.

На границе этих вихрей в потоке вместо деформации сдвига возникает деформация растяжения. Изложенное выше показывает, что продольное течение является необходимым условием для проявления вызванной течением кристаллизации, при которой в слабоконцентрированных растворах формируются структуры типа «шиш-кебаб».

Как будет показано в дальнейшем, это условие становится необязательным, если речь идет о вызванной течением кристаллизации полимеров из расплава

Пеннингс с сотр. [19], выполнившие обширные экспериментальные исследования в этой области, показали, что при кристаллизации растворов в мешалках в первую очередь начинают кристаллизоваться наиболее длинные молекулы. Поэтому процесс кристаллизации сопровождается интенсивным фракционированием. Очевидно,

причина этого состоит в большей вероятности для длинных цепей принять в потоке полностью вытянутую конформацию, при которой начинается интенсивное зародышеобразование.

3.3. Надмолекулярная структура полимеров, кристаллизующихся из расплавов

В процессе кристаллизации полимеров из слабоконцентрированных растворов каждая макромолекула участвует в формировании отдельного монокристалла и полностью свободна от взаимодействия и зацеплений с другими макромолекулами. В концентрированных растворах и расплавах полимеров, для которых характерно наличие в одном объеме множества молекулярных клубков, это положение утрачивает силу. Основным морфологическим элементом, из которого формируются надмолекулярные структуры, по-прежнему остается ламель, образованная складчатой цепью, однако наличие зацеплений, затрудняющих пристраивание соседних цепей, приводит к образованию более дефектных и сложных с морфологической точки зрения структур.

Другой характерной особенностью структурирования при кристаллизации из концентрированных растворов и расплавов полидисперсных полимеров является образование дендритов. Дендритами называются трехмерные древовидные структуры, растущие, несмотря на ветвление в радиальном направлении. Ветвление возникает вследствие нестабильной скорости роста, присущей процессу кристаллизации полидисперсных полимеров [20]. Эта нестабильность является следствием градиентов концентрации, появляющихся из-за преимущественной кристаллизации наиболее длинных цепей, для которых значение T_m^0 выше и которые при температуре кристаллизации как бы подвергаются большему переохлаждению. Появление дендритов приводит к возникновению сферической симметрии. Таким образом, надмолекулярные структуры, образованные кристаллизующимися из расплава полимерами, должны иметь сферические поликристаллические области, образованные дефектными, но явно выраженными ламелями, состоящими из складчатых цепей.

Сферолиты довольно просто наблюдать экспериментально из-за их сравнительно больших размеров (50—1000 мкм). При оптической микроскопии в поляризованном свете они выглядят в виде кружков, на которых четко выделяются интерференционные картины в виде мальтийских крестов; появление последних всегда свидетельствует о наличии сферической симметрии в расположении элементов, способных к проявлению эффекта двулучепреломления. Молекулам полимеров по их природе присуща склонность к двулучепреломлению; в большинстве случаев их поляризуемость вдоль молекулярной оси существенно выше, чем в перпендикулярном направлении.

Следовательно, появление мальтийских крестов свидетельствует о том, что молекулярные цепи расположены в кристаллитах в соответствии с требованиями сферической симметрии. Исследование двулучепреломления сферолитов показывает, что во всех случаях

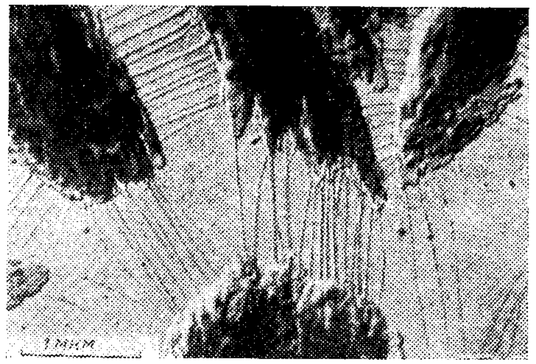


Рис. 3.8. Межламелярные связи в системе, состоящей из 50 % ПЭВП (M_w = 726 000) и 50 % $nC_{32}H_{66}$ и закристаллизованной при 95 °С (парафин был впоследствии удален).

полимерные цепи ориентированы тангенциально. Более того, детальные электронно-микроскопические исследования структуры, выполненные самыми различными методами, включая методы сколов или поверхностных реплик [21], позволили установить, что тангенциальное расположение цепей в сферолитах является следствием их складывания нормально к направлению радиально растущих ламелярных лент. Эти складчатые ленты формируют основу дендритной структуры сферолита. По сравнению с пластинчатой и пирамидальной структурами, типичными для монокристаллов, отличительной особенностью кристаллитов (кроме существования длинных складчатых лент) является большое число проходных молекул, соединяющих между собой отдельные кристаллиты.

Прямым доказательством существования таких связей является наличие на электронных микрофотографиях ПЭВП четко выраженных фибрилл, соединяющих соседние скопления ламелей * (рис. 3.8). Выпрямленная длина цепи использованной фракции ПЭВП — около 7,5 мкм; наблюдающаяся на электронной фотографии длина фибрилл составляет 1—1,5 мкм.

Длина этих соединительных фибрилл может достигать 15 000 Å при диаметре 30—300 Å. Полагают, что они образуются из цепей, одновременно участвующих в кристаллизации двух соседних ламелей. В этом случае они могут состоять в основном из сильно выпрямленных цепей. Эти фибриллы несут значительную долю ответственности как за прочность сферолита, так и за межсферолитную прочность. Другим фактором, влияющим на механические характеристики кристаллизующихся из расплава полимеров, является происходящее при незначительном переохлаждении в процессе кристаллизации вытеснение из области кристаллизации низкомолекулярных фракций, которые концентрируются на поверхности сферолитов и в межламелярных аморфных областях [22].

Надмолекулярная организация сферолитов, их форма, размеры и распределение размеров, тип и степень совершенства и связанности могут очень сильно изменяться в зависимости от двух факторов: условий формирования и последующей обработки. Условия формирования включают в себя температурную предысторию, давление,

---

* *H. D. Keith, F. J. Padden, R. G. Vadimsky.* J. Polym. Sci., 4, A-2, p. 267 (1966).

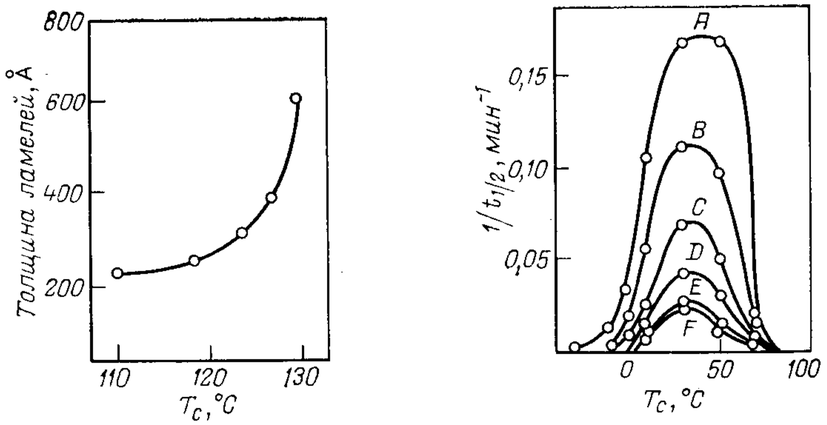


Рис. 3.9. Зависимость толщины ламелей в кристаллитах, полученных кристаллизацией из расплава, от температуры кристаллизации.

Рис. 3.10. Зависимость обратных полупериодов кристаллизации полиэтиленсебацината от температуры кристаллизации. Полимер, соответствующий кривой *A*, имеет минимальную молекулярную массу, *F* — максимальную.

присутствие искусственных зародышеобразователей, наложение механического поля; послекристаллизационная обработка может заключаться в отжиге и деформации.

3.4. Влияние температуры кристаллизации на кинетику кристаллизации и морфологию полимеров

Повышение температуры изотермической кристаллизации при формировании монокристаллов приводит к увеличению толщины ламелей (рис. 3.9). Существует также ряд экспериментальных данных, из которых следует, что рост температуры кристаллизации приводит к формированию более совершенных кристаллов в ламелярных лентах.

Кинетика кристаллизации

Для кристаллизации полимеров в равновесных условиях их надо подвергнуть переохлаждению. Скорость кристаллизации чистого полимера определяется произведением скоростей двух процессов: зародышеобразования и роста кристаллов. Скорости зародышеобразования высоки при низких температурах, когда полимерные цепи находятся на низком энергетическом уровне. С другой стороны, высокие температуры кристаллизации благоприятствуют высоким скоростям роста кристаллов; это связано с тем, что цепи, участвующие в кристаллизации, должны извлекаться из расплава и перемещаться к поверхностям кристаллообразования. Повышение температуры, снижая вязкость, увеличивает подвижность цепей и скорость роста кристаллов.

Следует ожидать, что температурная зависимость скорости кристаллизации должна иметь экстремальный характер. Это подтверждается рис. 3.10, где приведена найденная экспериментально температурная зависимость обратного полупериода кристаллизации (времени, в течение которого достигается половинное значение конечной степени кристаллизации) для семейства полиэтиленсебацинатов. Величина, обратная полупериоду кристаллизации, пропорциональна скорости кристаллизации, контролируемой скоростью зародышеобразования при высокой и скоростью роста кристаллов при низкой температурах.

С увеличением молекулярной массы из-за уменьшения подвижности расплава скорость кристаллизации снижается. Температуры, отвечающие максимальной скорости кристаллизации, приведены для ряда полимеров в табл. 3.2. Там же приведены сведения об их молекулярной массе.

Процесс кристаллизации можно описать уравнением Аврами [23]:

$$\frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0} = \exp\left(-Gt^m\right) \qquad (3.4\text{-}1)$$

Здесь V — объем образца; индексы 0, ∞ и t соответственно обозначают начальный, конечный и текущий моменты времени. Показатель степени m в уравнении Аврами может принимать значения от 1 до 4 в зависимости от типа зародышеобразования и геометрии формирующихся кристаллитов (стержни, диски, сферы), а также от механизма управления ростом кристаллитов. Константа скорости кристаллизации G зависит, как было показано выше, от молекулярной массы и температуры.

Число зародышей кристаллизации может оставаться в процессе кристаллизации неизменным или непрерывно увеличиваться. Соответственно процесс кристаллизации называют процессом с гомогенным или спорадическим зародышеобразованием. Зародыши будущих сферолитов появляются в поле поляризационного микроскопа не мгновенно при понижении температуры, а по истечении определен-

Таблица 3.2. Температура, соответствующая максимальной скорости кристаллизации (T_R)

Полимер	$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	T_m^0, K	T_g, K	T_R, K	G_{max}, мкм/мин	T_R/T_m^0
Изотактический полипропилен	190	523	—	347	6,0	0,66
	1380	523	—	347	1,5	0,66
	—	523	—	341	0,03	0,65
	185	523	—	343	0,2	0,66
Полиоксиметилен	40	453	203	361	400	0,80
Полиамид 6,6	17,2	538	333	413	—	0,77
Полиамид 6	24,7	500	300	411	120	0,82
Политетраметил-*п*-сульфениленсилоксан	8,7	418	223	338	101	0,81
	1400	423	258	338	21	0,80
Полиамид 5,6	—	539	318	458	200	0,85
Полиамид 9,6	—	519	318	452	130	0,87
Полиэтиленсукцинат	1,5	370	—	328	41	0,89
	2,7	376	—	328	23	0,87
Полипропиленоксид	10,3	348	—	285	50	0,82

ного времени t_i, называемого временем индукции, которое сильно зависит от степени переохлаждения ΔT:

$$t_i \infty \Delta T^{-\varepsilon}, \qquad (3.4\text{-}2)$$

где ε — константа, значение которой лежит в интервале между 2,5 и 9.

Морфология сферолитов

Все изложенное выше показывает, что морфология сферолитов сильно зависит от температуры кристаллизации. При низкой температуре образуются мелкозернистые структуры, для которых характерно наличие большого числа мелких сферолитов, возникающих вследствие высоких скоростей зародышеобразования (большое число центров кристаллизации). Такие структуры обладают высокой пластичностью из-за большого числа проходных цепей и существования межсферолитных аморфных прослоек вокруг мелких сферолитов. По этой же причине для них характерен несколько меньший модуль упругости, хотя в оптическом отношении они более однородны (в случае ПЭВП полупрозрачны).

При высоких температурах кристаллизации сферолиты могут вырастать до значительных размеров, так как число зародышей невелико, а скорость роста значительна. Такие надмолекулярные структуры, состоящие из более совершенных кристаллитов, обладают более высоким модулем упругости, отличаются повышенной хрупкостью и значительной оптической анизотропией. По данным Максвелла [1], трещины разрушения возникают в таких структурах в межсферолитных областях.

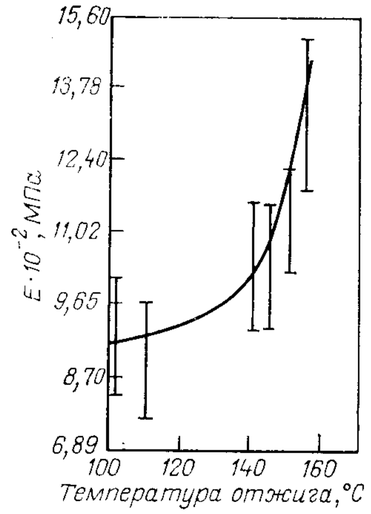
В типичных для переработки полимеров условиях охлаждение и затвердевание изделий всегда начинаются с их поверхности и постепенно распространяются к центру. Из приведенных выше соображений следует, что если изделие формуется из кристаллизующихся полимеров, то его структура у поверхности будет мелкозернистой, а в центральных областях — более крупнокристаллической, так как эти области из-за малой теплопроводности полимеров остывают гораздо медленнее. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

Влияние отжига

Влияние отжига на поликристаллические структуры, полученные кристаллизацией из расплавов, во многом подобно тому, которое наблюдается при отжиге монокристаллов, если степень кристалличности полимера достаточно высока (например, как в случае ПЭВП). Это влияние состоит в следующем:

1) толщина ламелей увеличивается; этот эффект в особенности заметен, если отжиг производится при температуре, близкой к температуре плавления; толщина ламелей увеличивается пропорционально $\lg t$; это изменение надмолекулярной структуры может приводить к появлению своеобразной сыпи (оспин, вмятин) на поверхности; иногда при этом образуются раковины;

Рис. 3.11. Влияние длительного отжига на величину модуля упругости полипропилена.



2) повышается температура плавления полимера; этот эффект связан с увеличением толщины ламелей, причем он проявляется тем сильнее, чем выше температура отжига;

3) уникальной особенностью влияния отжига поликристаллических структур, полученных из расплава, является частичное вытеснение низкомолекулярных фракций из новых кристаллических образований [24].

Закалка и отжиг низкокристаллических полимеров, таких, как полиэтилентерефталат, изучены совершенно недостаточно. Отжиг существенно повышает степень кристалличности ПЭТФ, при этом его хрупкость и прочность увеличиваются [25]. В некоторых случаях наблюдаются явления перекристаллизации и частичные переходы от складчатой морфологии к морфологии полностью выпрямленных цепей. Влияние отжига на величину модуля упругости при растяжении изотактического полипропилена иллюстрируется рис. 3.11. Увеличение температуры отжига приводит к почти двукратному увеличению модуля. Относительное удлинение при разрыве, как и следовало ожидать, при этом уменьшается.

Зародышеобразователи

Зародышеобразователями являются мелкие кристаллические частицы, распределенные в кристаллизующемся расплаве и остающиеся твердыми при температуре кристаллизации. Зародышеобразователями могут быть более тугоплавкие полимеры, органические и неорганические кристаллические вещества в тонкодисперсном состоянии. Находясь в расплаве, они играют роль гетерогенных зародышей. Таким образом, они благоприятствуют началу кристаллизации и сдвигают температуру максимальной скорости кристаллизации в область более низких температур.

Соответственно при охлаждении в режиме закалки результирующая степень кристалличности оказывается выше, а при кристаллизации в обычных условиях при более высокой температуре кристаллическая структура получается более мелкозернистой, напоминающей структуру, образующуюся в отсутствие зародышеобразователей при более низких температурах [26].

Применение зародышеобразователей при переработке полимеров целесообразно потому, что с их помощью удается управлять распределением размеров сферолитов в формуемых изделиях. Выше уже отмечалось, что при охлаждении всех видов полимерных изделий, за исключением очень тонких пленок, поверхностные слои остывают

значительно быстрее, чем сердцевина, что приводит к образованию мелкозернистой поверхностной структуры и крупных сферолитов в центре. Присутствие искусственных зародышеобразователей уменьшает размеры кристаллитов в сердцевине, снижая таким образом неоднородность размеров сферолитов в изделии. Понятно, что этот эффект желателен с точки зрения улучшения механических характеристик материала изделия. Если показатель преломления зародышеобразователей не отличается от показателя преломления основного полимера, то оптические свойства при этом также улучшаются.

3.5. Влияние давления на кристаллизацию

Кристаллизация расплавов при высоких гидростатических давлениях обычно протекает при переработке пластмасс методом литья под давлением. Оказывается, что давление существенно влияет на все аспекты кристаллизации и механические характеристики формирующихся при этом структур. В соответствии с законом Клаузиуса—Клапейрона зависимость равновесной температуры плавления от гидростатического давления $(T_m)_P$ описывается следующим выражением:

$$(T_m)_P = (T_m)_{P_{\text{атм}}} \frac{(V_{\text{ам}} - V_{\text{кр}})(P - 1)}{\Delta H_f} \qquad (3.5\text{-}1)$$

где $(T_m)_{P_{\text{атм}}}$ — равновесная температура плавления при атмосферном давлении; $V_{\text{ам}}$ и $V_{\text{кр}}$ — удельные объемы аморфной и кристаллической фаз соответственно; P — гидростатическое давление; ΔH_f — теплота плавления полимера при атмосферном давлении.

Выражение (3.5-1) показывает, что с увеличением гидростатического давления температура плавления существенно повышается. Это означает, что, если охладить находящийся под давлением расплав до температуры кристаллизации, то в действительности он окажется очень сильно переохлажденным. Влияние этого переохлаждения на надмолекулярную структуру (морфологию сферолитов) и скорость кристаллизации подробно рассмотрено в разд. 3.4. Очевидно, если фактическая температура кристаллизации с учетом влияния давления окажется сдвинутой вправо по отношению к температуре максимальной скорости кристаллизации ($T_{\dot{R}}$), наличие давления приведет к увеличению скорости кристаллизации. В том случае, если $T_c < T_{\dot{R}}$, скорость кристаллизации уменьшится. Скорость зародышеобразования при увеличении степени переохлаждения будет возрастать.

Переохлаждение, вызванное давлением, должно, как это следует из данных, приведенных на рис. 3.6, *б*, сопровождаться увеличением толщины ламелей. Этот теоретический вывод получил экспериментальное подтверждение, причем оказалось, что при давлении порядка 500 МПа удается наблюдать кристаллизацию практически полностью выпрямленных цепей [27].

Интересные результаты получены Максвеллом при исследовании влияния гидростатического давления на сжимаемость расплавов полиэтилена при очень малых скоростях сжатия [1]. При малых

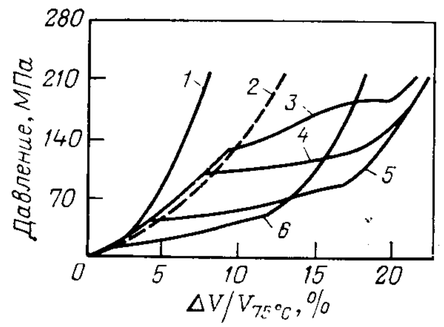


Рис. 3.12. Объемная сжимаемость ПЭВП при различных давлениях, иллюстрирующая явление индуцированной давлением кристаллизации. Температура:

1 — 114 °С; *2* — 170; *3* — 160; *4* — 148; *5* — 136; *6* — 126 °С.

давлениях сжимаемость расплава ПЭВП, как этого и следовало ожидать, практически совпадает со сжимаемостью обычных жидкостей (рис. 3.12). Однако в диапазоне давлений 20—210 МПа наблюдаются весьма высокие значения «сжимаемости». Совершенно очевидно, что этот эффект является следствием сдвига температуры плавления (вызванного давлением), приведшего к высокотемпературной кристаллизации [8]. Аналогичным образом вследствие уменьшения молекулярной подвижности повышается и температура стеклования T_g.

Рассмотрим теперь пьезотемпературную эволюцию расплава в литьевой форме. Вначале он горячий и находится под высоким давлением, но, как только его внешние слои охладятся и впуск затвердеет или закроется клапан в литьевой форсунке, гидростатическое давление в форме начнет уменьшаться. Одновременное снижение температуры и давления приведет к образованию в изделии большого разнообразия различных надмолекулярных структур, возникающих при разных степенях вызванного давлением переохлаждения. Следовательно, у поверхности (высокая степень переохлаждения) будут формироваться структуры с высокой температурой плавления и увеличенной толщиной ламелей, в то время как в сердцевине изделия будут формироваться структуры, типичные для кристаллизации при атмосферном давлении.

Рассматривая влияние изменений температуры и давления на процессы кристаллизации полимеров в литьевой форме, мы до сих пор не учитывали влияния молекулярной ориентации, возникающей вследствие течения при заполнении формы. Эти эффекты будут рассмотрены ниже.

3.6. Деформационная кристаллизация и кристаллизация, вызванная течением

Кристаллизация в процессе растяжения впервые наблюдалась при деформации натурального каучука [29]. При больших одноосных деформациях (позже то же самое наблюдали при биаксиальной деформации) натуральный каучук кристаллизуется при комнатной температуре. Достижимая при этом степень кристалличности, однако, не превышает 10 % и полностью исчезает при удалении нагрузки.

Феноменологическое и термодинамическое объяснение этого явления сводится к следующему. Находящиеся в деформированном образце полимерные молекулы вытягиваются и располагаются в на-

правлении деформации. Поперечные связи не позволяют молекулам отрелаксировать и снова свернуться в клубок. Таким образом, основное препятствие, мешающее началу кристаллизации, — необходимость предварительной параллельной укладки полимерных молекул — устраняется деформацией.

При любом фазовом переходе изменение энергии Гиббса ΔG подчиняется первому закону термодинамики:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad (3.6\text{-}1)$$

где G — энергия Гиббса; H — энтальпия (внутренняя энергия); S — энтропия.

Знак Δ означает, что речь идет об изменении перечисленных величин в момент фазового перехода. Для равновесных процессов $\Delta G = 0$. Такая ситуация возможна, если кристаллизация или плавление происходят при температуре плавления T_m. В этом случае

$$T_m = \Delta H/\Delta S \qquad (3.6\text{-}2)$$

Параллельная укладка цепей уменьшает величину ΔS, присущую аморфному каучуку, до значений, характерных для кристаллизующихся полимеров, поскольку конформационная энтропия ориентированных цепей имеет меньшее значение. С другой стороны, ориентация не оказывает никакого влияния на энтальпию аморфного каучука. Поэтому величина ΔH в уравнении (3.6-2) остается неизменной и определяется из теории высокоэластичности каучука. Таким образом, уравнение (3.6-2) показывает, что при деформации каучука должно наблюдаться заметное повышение температуры плавления, увеличивающее степень переохлаждения, которая является главным фактором, управляющим скоростью процессов кристаллизации.

Исследования деформационной кристаллизации ПЭВП, которые проводил [Келлер [30, 31], показали, что зародыши кристаллизации, возникающие в растягиваемом расплаве, располагаются вдоль линии, группируясь в фибриллы, в отличие от точечных зародышей, рост которых приводит к образованию сферолитов. Это явление получило название фибриллярного зародышеобразования, при котором фибриллы располагаются параллельно направлению вытяжки. Кристаллиты растут в плоскости, перпендикулярной направлению вытяжки. Поэтому результирующая надмолекулярная структура имеет центральный стержень, образованный сильно вытянутыми фибриллярными зародышами, на котором перпендикулярно направлению вытяжки растут складчатые ламели. В целом образующаяся надмолекулярная структура сильно напоминает структуры, кристаллизующиеся при перемешивании из низкоконцентрированных растворов, отличаясь от них наличием большого числа межкристаллитных связей. Оказывается, природа и протяженность этих проходных молекул в основном и определяют механические характеристики закристаллизованного в таких условиях полимера. Морфологические детали структуры, полученной в условиях фибриллярного зародышеобразования, представлены на рис. 3.13.

Влияние скорости сдвига на индукционный период, характеризующий скорость фибриллярного зародышеобразования при кристаллизации расплава ПЭВП в условиях деформации сдвига, иллюстрируется рис. 3.14. Из рисунка видно, что при малых скоростях деформации (в данном случае до 0,5 $с^{-1}$) индукционный период остается неизменным. Увеличение скорости сдвига выше этого значения вызывает резкое уменьшение индукционного периода, сопровождающееся сильным ростом скорости кристаллизации. Этот эффект вызван выпрямлением молекулярных цепей вследствие развития высокоэластической деформации растяжения, возникающей при сдвиговом течении. Если число Деборы мало, то эта деформация успевает релаксировать, как это и наблюдалось в упомянутом эксперименте при $\dot{\gamma} \leqslant 0{,}5$ $с^{-1}$ (характерное время релаксации для расплава оказывалось соизмеримо с временем нагружения $1/\dot{\gamma}$).

Одним из примеров удачного использования деформационно-инициированной кристаллизации является создание технологии изготовления жестких эластичных пленок и волокон из полипропилена и полиоксиметилэтиленацетата [32]. Обладающие резиноподобной эластичностью надмолекулярные структуры формируются при экструзии расплава с последующей кристаллизацией в условиях действия высоких растягивающих напряжений.

Фактические значения температуры, температурных градиентов и ориентационных напряжений имеют для каждого полимера свои значения. Исследования морфологии жестких эластичных структур показали, что они образованы рядами ламелярных агрегатов, возникающих вследствие уже рассмотренного механизма фибриллярного зародышеобразования [33]. При отжиге эта ламелярная суперструктура становится еще более совершенной (ламели располагаются почти перпендикулярно направлению вытяжки), одновременно наблюдается и некоторое увеличение толщины ламелей.

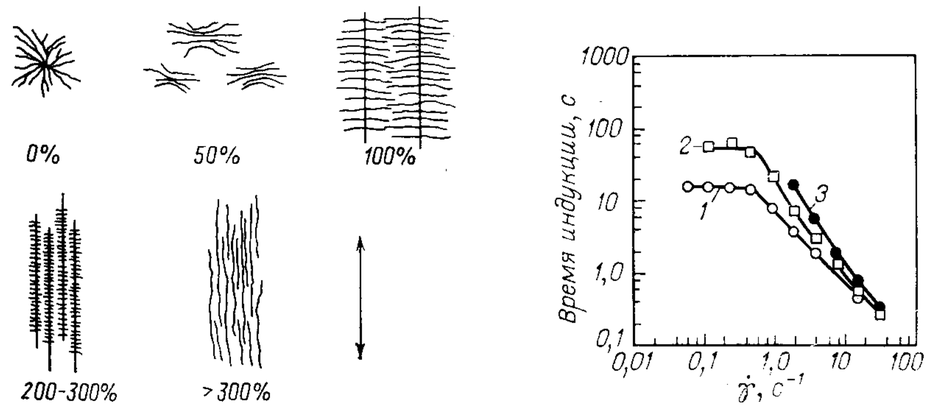


Рис. 3.13. Схематическое представление морфологии *цис*-полизопрена при различной степени вытяжки. Числа под рисунками — степень вытяжки. Стрелками показано направление вытяжки.

Рис. 3.14. Влияние скорости сдвига на индукционный период при кристаллизации, вызванной ориентационными эффектами течения для ПЭВП с $M_w = 1{,}89 \cdot 10^4$, $\overline{M}_n = 1{,}38\ 10^4$, $[\eta] = 2{,}6$. Температура:
1 — 125 °С; *2* — 126; *3* — 129 °С.

Такие сильно ориентированные структуры обладают следующими свойствами: 1) резиноподобной высокоэластичностью, при обратимости деформации, достигающей 50—90 %; процесс восстановления после деформации протекает медленно; 2) температурной зависимостью модуля, типичной для обычных эластических материалов, у которых модуль упругости с увеличением температуры уменьшается, а не увеличивается, как это имело бы место в случае обычной энтропийной каучукоподобной высокоэластичности; 3) уменьшающейся при растяжении объемной плотностью; 4) появлением в материале при растяжении сквозных пор, исчезающих после разгрузки. Количество пор очень велико, что делает такие материалы пригодными для использования в качестве мембран.

Все эти эффекты являются следствием упорядоченной упаковки ламелей, которые при деформации отходят друг от друга подобно своеобразной гармошке. Механические характеристики таких материалов обусловлены областями, в которых ламели остаются соединенными друг с другом (исходные фибриллы, образованные сильноориентированными цепями, и проходные цепи).

Поры образуются как в областях, в которых находится межламелярный аморфный материал, так и в местах, занимаемых складчатыми цепями, сечение которых уменьшается в процессе деформации. Энергетический характер обратимой деформации связан с механизмом накопления энергии изогнутой ламелью, запасающей энергию в процессе деформации.

Портер с сотр. воспользовались сочетанием сверхвысоких гидростатических давлений и продольной вытяжки при течении для управления процессом кристаллизации ПЭВП [34]. Полимеры экструдировали при 134 °С через коническую фильеру, обеспечивающую 46-кратную продольную вытяжку. В связи с тем что при этой температуре ориентационная кристаллизация начиналась уже в фильере, для экструзии полимера приходилось применять давление около 200—250 МПа.

Таким образом, фактически имела место экструзия в высокоэластическом состоянии. Получающиеся при этом волокна были прозрачны, обладали очень высокой прочностью и имели модуль упругости, равный $7 \cdot 10^4$ МПа. Столь высокое значение модуля упругости, достигающее почти одной трети теоретически возможного значения, соответствующего полностью вытянутым связям —С—С—, объясняется высокой степенью ориентации и параллельной упаковки молекулярных цепей, а также присутствием длинных кристаллитов, ориентированных в направлении волокна [35]. Прозрачность волокна объясняется, по-видимому, полным отсутствием сферолитов.

Сравнительно недавно опубликовано описание еще двух способов получения прозрачных надмолекулярных структур ПЭВП. Первый способ состоит в непрерывной деформации сдвига образцов ПЭВП в камере вискозиметра с биконическим ротором при температуре 136—140 °С и скорости сдвига 1—10 $с^{-1}$. Продолжительность процесса деформации, необходимая для полного завершения процесса

кристаллизации, составляла несколько минут, уменьшаясь с увеличением скорости сдвига или с понижением температуры [36]. Полученные при экспериментах кинетические зависимости, описывающие процессы кристаллизации (влияние скорости сдвига и температуры на константы роста кристаллитов и зародышеобразования), указывают на возможность реализации условий, обеспечивающих выпрямление цепей, в режимах, близких к применяемым в повседневной практике переработки полимеров.

Второй метод управления процессом кристаллизации ПЭВП [37] представляет собой модификацию ранее описанного метода Портера. Для экструзии используется обычная фильера с плоским входом и принимаются специальные меры предосторожности, направленные на предотвращение кристаллизации в канале фильеры, которая привела бы к закупорке фильеры и потребовала бы применения сверхвысоких давлений экструзии. Кристаллизация индуцируется в капилляре применением больших градиентов температур, причем температура по длине фильеры уменьшается. И в этом случае кристаллизация в полимере начинается тогда, когда цепи находятся в вытянутом состоянии. Результирующий процесс, который пока находится в стадии экспериментальной отработки, не требует применения сверхвысоких давлений.

Результаты недавних экспериментальных исследований кинетики кристаллизации и характера надмолекулярных структур, присущих процессам формирования волокна, показывают, что в случае ПЭВП [38, 39] растягивающие напряжения увеличивают скорость кристаллизации на несколько десятичных порядков и уменьшают индукционный период по меньшей мере в сотни раз. Надмолекулярная структура изменяется от сферолитной, присущей низкому уровню растягивающих напряжений, до фибриллярной (цилиндрической). Наконец, методом прокатки удается получить прозрачные пленки из ПЭВП [40].

Изложенное показывает, что структурирование может быть вызвано деформацией сдвига, растяжения, течением под давлением (экструзией), реализуемыми как в условиях существования внешних гидростатических давлений и градиентов температур, так и при их отсутствии. Великолепным примером, заимствованным из переработки полимеров, в котором присутствуют все рассмотренные выше эффекты, является процесс заполнения литьевой формы (см. гл. 14).

Изучение надмолекулярной структуры литьевых образцов, выполненное Кларком [41], показало, что поверхностные слои состоят из типичных фибриллярных зародышей, образованных цепями, ориентированными в направлении потока. На них формируются ламели, расположенные в плоскости, нормальной одновременно к поверхности изделия и к направлению потока. Такие структуры существуют в очень тонком поверхностном слое. За ним располагается слой, в котором ориентированные хаотически относительно потока ламели по-прежнему ориентируются нормально по отношению к поверхности гнезда формы.

В формировании этой переходной транскристаллической области большую роль играют градиенты температур. Наконец, в толстых изделиях присутствует и полностью неориентированная сердцевина, в которой находятся обычные сферолиты. Эту слоистую морфологию, возникающую вследствие взаимодействия течения, температуры и давления и зависящую как от локальных значений последних, так и от их градиентов, можно изменять, варьируя параметры процесса.

К сожалению, до сих пор нельзя дать никаких расчетных количественных рекомендаций для режимного управления процессами структурирования.

3.7. Влияние холодной вытяжки

Реализовать перестройку молекулярных цепей ниже температуры плавления можно, подвергая полимер отжигу или добиваясь перегруппировки и выстраивания цепей в определенном направлении при помощи ряда технологических операций, составляющих методы «холодного формования». К этим методам относятся прежде всего холодная прокатка и холодная вытяжка, которые производят при температуре, лежащей между температурами T_g и T_m.

Исходная надмолекулярная структура полимера обычно представлена кристаллитами, образованными из складчатых ламелей и сгруппированными в сферолиты.

Аморфная фаза располагается у поверхностей ламелей в виде свободных петель и проходных молекул, соединяющих друг с другом соседние сферолиты. Таким образом, подлежащая рассмотрению структура представляет собой композицию, состоящую из каучукоподобной аморфной фазы и твердых кристаллов, содержащих дефектные участки. Можно ожидать, что деформация такого материала будет сопровождаться, как и в любом другом кристаллическом веществе, изменениями кристаллической решетки. Кроме того, деформация может сопровождаться взаимным проскальзыванием ламелей и, наконец, даже их разрушением, вызванным вытягиванием и выпрямлением цепей. При всех этих изменениях кристаллической фазы основное сопротивление деформации будет оказывать аморфная фаза.

Описанные выше превращения приводят не только к изменению морфологии, но также и к изменению формы деформируемого образца. Растяжение образца не носит однородный характер, а развивается с образованием и распространением шейки (уменьшении площади поперечного сечения), возникающей вначале в каком-либо месте растягиваемого образца. Кривая напряжение—деформация и конфигурации образца, соответствующие разным ее участкам, приведены на рис. 3.15.

Момент образования шейки совпадает с максимумом напряжений. Процесс холодной вытяжки (или распространения шейки) соответствует слабо наклонному участку кривой. Предшествующее хрупкому разрыву упрочнение проявляется в увеличении наклона последнего участка кривой.

Шейкообразование и холодная вытяжка имеют место также при одноосном растяжении волокон и пленок. После формования волокно для увеличения модуля упругости обычно подвергают вытяжке. Одноосное растяжение пленок применяют с целью фибриллизации, являющейся результатом большой продольной вытяжки, при которой пленка разделяется в поперечном направлении на отдельные слабо соединенные волокна, из которых в дальнейшем можно прясть пряжу или скручивать канаты.

Большой интерес, проявляемый промышленностью к таким изделиям, послужил причиной интенсивных исследований морфологических изменений, происходящих в волокне в процессе холодной вытяжки [42]. Результаты этих исследований показали, что образование шейки не связано с локальными повышениями температуры, которые вызывали бы плавление кристаллитов и приводили к течению полимера, сопровождающемуся изменениями структуры. Более того, даже допущение об общем размягчении растягиваемого образца не позволяет объяснить механизм шейкообразования. Оказывается, образование шейки является результатом разрушения кристаллитов поликристаллических композитов, инициированного напряжениями. Молекулярную модель морфологических изменений, происходящих при холодной вытяжке (образовании шейки), можно описать следующим образом (рис. 3.16) [7].

1. Ламели жестко проскальзывают относительно друг друга. Ламели, параллельные направлению вытяжки, не могут проскальзывать. В результате сферолиты становятся анизотропными. На этой стадии, которой соответствует начало шейкообразования, деформация реализуется практически целиком за счет межламелярной аморфной фазы (рис. 3.16, *а*, *б*, *в*).

2. Когда проходные молекулы аморфной фазы оказываются практически полностью выпрямленными, начинается вытягивание цепей из ламелей (рис. 3.16, *а*).

3. Разрушение ламелей происходит вследствие вытягивания и распутывания цепей; вытянутые цепи по-прежнему связывают обломки ламелей (3.16, *г*).

4. Обломки ламелей проскальзывают в направлении вытяжки и выстраиваются в правильные ряды. Теперь они образуют фибриллы, состоящие из чередующихся кристаллических участков и участков вытянутых аморфных цепей, которые могут также содержать свободные концы и складки цепей. Таким образом, ламель разрушается на

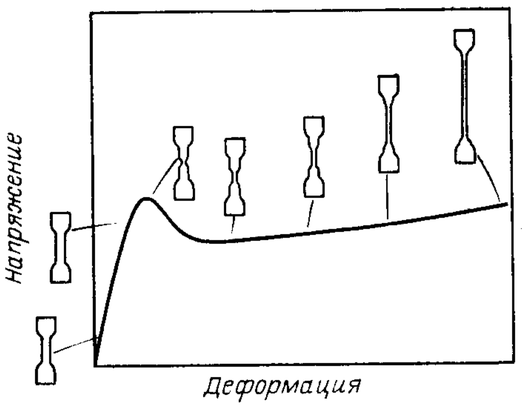


Рис. 3.15. Схематическая кривая напряжение — деформация для частично-кристаллического полимера. Представлены формы испытуемого образца на различных стадиях процесса деформации.

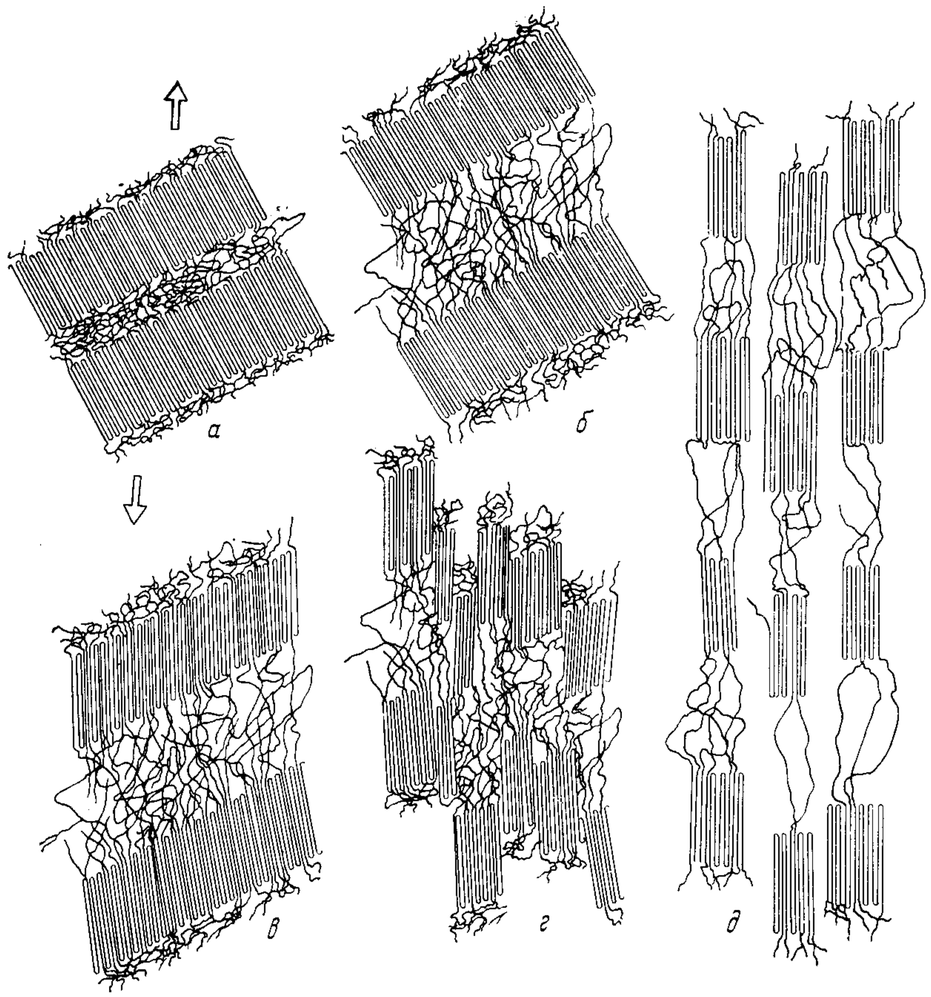


Рис. 3.16. Различные стадии перестройки структуры частично-кристаллического полимера в процессе ориентации. Пояснения в тексте.

фрагменты, которые в конечном итоге выстраиваются в направлении вытяжки (рис. 3.16, *д*). Проходные молекулы, соединяющие эти обломки структуры в направлении вытяжки, обеспечивают прочность микрофибрилл в волокне. Таким образом, при производстве волокна основной целью технологических методов воздействия на надмолекулярную структуру является увеличение числа проходных молекул.

В процессе отжига высокоориентированного волокна микрофибриллярная структура частично разрушается, и восстанавливается исходная структура. Аналогичным образом, если вытяжка происходит при повышенной температуре и производится сравнительно медленно, перегруппировавшиеся обломки разрушенной структуры стремятся вновь восстановить ламелярную морфологию. Изложенное показывает, что правильный выбор технологии холодной вытяжки (скорость растяжения и температура) наряду с выбором исходной структуры, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, играет решающую роль в производстве ориентированного волокна. Яркий пример оптимального выбора структуры исходного материала и технологических параметров процесса вытяжки приведен в упоминавшейся в начале главы работе Уорда, получившего ориентированные волокна из ПЭВП с очень высокими значениями модуля упругости.

3.8. Морфология аморфных полимеров

Широко распространено мнение о том, что в морфологическом отношении аморфные полимеры не имеют упорядоченной структуры и состоят из скрученных и перепутанных молекул. При температурах, меньших температуры стеклования, молекулы полимера практически неподвижны. Колеблются и вибрируют только атомы, причем амплитуда колебаний с ростом температуры увеличивается. Вблизи температуры стеклования колебания соседних атомов принимают кооперативный характер, что при достижении T_g приводит к сегментальному движению молекулярных цепей. При этой температуре межсегментальная энергия связи (вторичные силы) становится соизмеримой с энергией теплового движения. Частота колебаний сегментов оказывается достаточно высокой для того, чтобы сообщить эластичность аморфным полимерам (как и кристаллическим, поскольку они содержат аморфные области), однако она слишком мала для того, чтобы можно было реализовать течение с типичными для технологической практики скоростями, из-за чрезмерно высоких значений вязкости. Только при температурах, на 40—50 °С превышающих температуру стеклования, вязкость типичных аморфных полимеров снижается до значений, приемлемых для переработки.

Неупорядоченность, присущая аморфным полимерам, является причиной появления структурных «дырок», неподвижных при температуре, меньшей температуры стеклования, и подвижных при более высокой температуре. Поэтому выше температуры стеклования «дырки» играют роль центров движения, поскольку все свободное пространство необходимо для сегментальной диффузии (лежащей в основе течения). Иначе говоря, полимерные сегменты «перепрыгивают в дырки» (оставляя позади новые) в процессах диффузии и течения. Скорость этих сегментальных процессов увеличивается с ростом температуры и уменьшается с увеличением энергии межсегментального (межмолекулярного) взаимодействия, обычно выражаемыми через энергию активации вязкого течения. Кинетическая теория жидкостей Эйринга [43] основана именно на этой молекулярной модели. Впервые она была сформулирована применительно к течению мономеров, при этом в ней предполагалось, что размеры «дырок» соизмеримы с размерами молекул, а не сегментов.

Если приложить напряжение к аморфному полимеру ниже температуры стеклования, то мгновенно развивающаяся деформация, включающая и необратимую, может достигнуть 5 %, что существенно выше, чем значения деформаций, реализуемые в неорганиче-

ских стеклах. Как тангенциальные, так и нормальные напряжения приводят к образованию микротрещин. Исследования микротрещин, возникающих в условиях одноосного растяжения в полистирольных пленках, показали, что область микротрещин заполнена ориентированными фибриллами и пустотами. Такая структура напоминает морфологию жесткого упругого полимера, рассмотренную в разд. 3.6. Практическое значение ее, однако, невелико, так как при деформации около 5 % большинство микротрещин сливается в магистральную трещину, которая и приводит к хрупкому разрушению. Теоретическим результатом этих исследований является вывод о возможности локального течения при температуре меньшей, чем температура стеклования.

Известны экспериментальные свидетельства о существовании молекулярного движения при температуре ниже температуры стеклования в отсутствие поля напряжений. Так, Джейл с сотр. сообщил о кристаллизации, наблюдавшейся при температуре ниже T_g [44, 45]. Эти наблюдения совместно с другими экспериментальными данными и термодинамическими соображениями, указывающими на возможность существования складчатых цепей в аморфных полимерах [46, 47], привели к допущению о возможности существования частичной упорядоченности в аморфных полимерах, характеризующейся так называемой зернистой (доме́нной) структурой как в стеклообразном, так и в расплавленном состоянии.

Несмотря на то что доказательства существования доме́нной структуры, полученные методом электронной микроскопии, могут быть не свободны от экспериментальных ошибок, предположения о наличии небольших упорядоченных областей в аморфных полимерах невозможно отвергнуть полностью.

Изложенное показывает, что ниже температуры стеклования трудно ожидать перестройки структуры, поскольку полимерные цепи практически неподвижны. Поэтому любая молекулярная ориентация, имеющаяся в стеклообразном состоянии, сохраняется практически неизменной до тех пор, пока полимер не нагревают до температуры стеклования. «Замороженные» деформации, присутствие которых приводит к анизотропии механических характеристик полимера в стеклообразном состоянии, являются следствием молекулярной ориентации, возникающей при деформации или течении полимеров при температуре, превышающей температуру стеклования.

При деформации полимеров в расплаве молекулярные цепи стремятся ориентироваться в направлении действия силы, а среднее расстояние между концами молекулы увеличивается. Степень ориентации можно определить по величине угла двулучепреломления в потоке расплава (см. разд. 3.9). Другим методом определения молекулярной ориентации является измерение анизотропии усадки при отжиге тонких, быстро охлажденных образцов. Чтобы рассчитать степень молекулярной ориентации, которой подвергается полимерный расплав под воздействием поля напряжений, необходимо знать продолжительность действия напряжений и располагать адекватной молекулярной теорией поведения полимерных цепей. К сожалению, несмотря на большое число работ, проводимых в этой области [48], предсказания существующих теорий носят весьма ограниченный характер. Молекулярные теории слабоконцентрированных растворов полимеров разработаны в значительно большей степени и лучше описывают поведение отдельных молекулярных цепей в поле механических напряжений. В основе всех этих теорий лежит детальный анализ сил, действующих на отдельную молекулярную цепь. К таким силам относятся: силы гидродинамического сопротивления, которые стремятся сориентировать цепи в направлении движения; силы, возникающие вследствие броуновского движения, стремящиеся разориентировать (свернуть) цепи; и силы межмолекулярного взаимодействия.

В соответствии с теорией Роуза [49] зависимость между средним квадратом расстояния между концами молекул $\langle (r_N - r_1)^2 \rangle$ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ в плоскопараллельном течении выглядит следующим образом:

$$\langle (r_N - r_1)^2 \rangle = \langle (r_N - r_1)^2 \rangle_{\text{равнов}} + \frac{2kT}{G} \left(\sum_1^{N-1} \lambda_n \right)^2 \dot{\gamma}^2 \qquad (3.8\text{-}1)$$

где G — модуль упругости полимерной цепи; λ_n — время релаксации.

Как и следовало ожидать, увеличение скорости сдвига приводит к тем большему удлинению молекулярной цепи, чем больше значение времен релаксации.

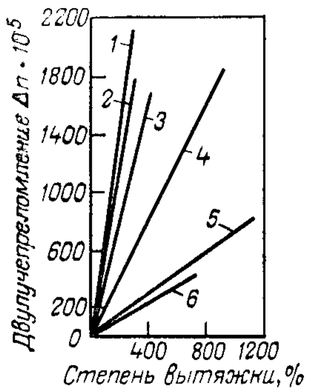
Молекулярные теории слабоконцентрированных растворов позволяют оценить скорость релаксации ориентации после прекращения течения. Причиной, вызывающей этот релаксационный процесс, является броуновское движение. Сила, тормозящая релаксацию, — гидродинамическое сопротивление, величина которого зависит от вязкости раствора. Поэтому температура, как и следовало ожидать, оказывает очень большое влияние на скорость релаксации ориентации. Следует отметить, что «замороженные» деформации соответствуют максимальным временам релаксации.

В процессах переработки полимеров с явлениями ориентации и структурирования большей частью приходится сталкиваться при формовании изделий не из растворов, а из расплавов, имеющих сложную температурную и механическую предысторию. Ввиду отсутствия адекватных уравнений состояния, позволяющих рассчитать величину ориентации на основании учета предшествующих суммарных внешних воздействий, для определения ее приходится полагаться целиком на экспериментальные данные, полученные методом двулучепреломления [50, 51].

Уайт опубликовал недавно результаты исследования связи между деформационной предысторией застеклованных полимеров и величиной двулучепреломления [52]. По его данным, зная поля напряжений в момент стеклования, можно определить величину молекулярной ориентации, измеряемой величиной двулучепреломления,

Практический интерес представляет также работа Клеермана, посвященная исследованию ориентации полистирольного моноволокна [53]. Результаты работы подтверждают мнение о том, что при постоянных напряжениях одновременно развиваются упругая, высокоэластическая и пластическая (необратимая) деформации. При закалке именно высокоэластическая деформация проявляется в виде «замороженной» деформации. Упругая деформация релаксирует немедленно после снятия напряжений, а пластическая не проявляет никакого стремления к восстановлению. Более того, удалось установить, что ориентация в стеклообразном состоянии возрастает прямо пропорционально увеличению деформации при температуре выше температуры стеклования, причем температура деформации оказывает на эту зависимость очень большое влияние (рис. 3.17).

Несмотря на то что величина молекулярной ориентации, определенная по двулучепреломлению, сильно зависит от температуры и деформации, другие физические свойства волокна практически не зависят от этих параметров. Клеерман объясняет это следующим образом. При низких температурах деформация волокна реализуется за счет подвижности структурных элементов с малыми временами релаксации. Перегруппировка структурных элементов с большими временами релаксации (перемещение целых молекулярных цепей) требует слишком большого времени. Поэтому закаленные образцы, полученные методом низкотемпературной вытяжки, будут содержать много ориентированных сегментов, присутствие которых проявляется в значительной оптической анизотропии, но эти сегменты при отжиге быстро разориентируются под влиянием броуновского движения. Именно это демонстрируют эксперименты по исследованию скорости усадки при температурах выше температуры стеклования. На рис. 3.18 представлена зависимость скорости усадки от времени для образцов,



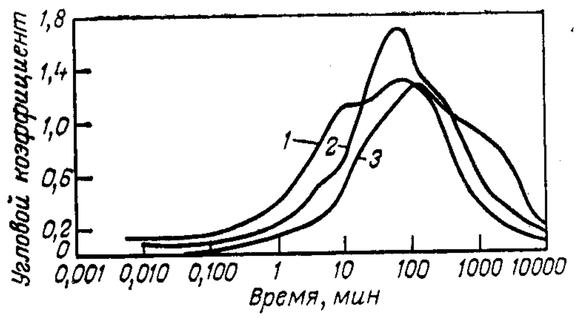


Рис. 3.17. Величина остаточной ориентации в стеклообразном состоянии в зависимости от степени вытяжки при различной температуре: вытяжка производилась при постоянной скорости, закалка — при 49 °С. Температура вытяжки:
1 — 99 °С; *2* — 105; *3* — 110; *4* — 116 и 122; *5* — 128; *6* — 132 °С.

Рис. 3.18. Изменение углового коэффициента касательной к графику временной зависимости усадки волокна, полученного горячей вытяжкой (вытяжка равна 200 %) при различных температурах. Усадка происходила при 90 °С. Температура вытяжки:
1 — 105 °С; *2* — 116 °С; *3* — 132 °С.

имеющих одинаковую степень вытяжки, но полученных при разных температурах.

Приведенные данные показывают, что скорость релаксации ориентации, достигнутой вытяжкой при низких температурах, существенно выше, чем полученной вытяжкой при высоких температурах. Это означает, что ориентация, полученная вытяжкой при высокой температуре, будет обладать бóльшим сроком жизни в стеклообразном состоянии и будет сильнее влиять на физические свойства волокна, так как она достигается за счет перемещения длинных сегментов или целых молекулярных цепей.

3.9. Экспериментальное определение молекулярной ориентации в полимерах

Несколько исследователей были пионерами в этой области. Наиболее заметный вклад принадлежит Штейну [54—56], Герману [57], Чилгинскому [58], Банну [59], Сэмюелю [61] и группе исследователей [38, 39, 58].

В соответствии с представлениями Сэмюеля [60], если P — некоторая исследуемая характеристика поликристаллического полимера, а $P^0_{кр}$ и $P^0_{ам}$ — соответственно значения этой характеристики, присущие чистокристаллической и чистоаморфной фазам (причем β — объемная доля кристаллической фазы), справедлива следующая зависимость:

$$P = \beta P^0_{кр} + (1 - \beta)\, P^0_{ам} \qquad (3.9\text{-}1)$$

Эта зависимость (правило смешения) оказывается справедливой для характеристик, на которые не влияет анизотропия молекул независимо от степени молекулярной ориентации. Примером такой характеристики является плотность. Объемную долю кристаллической фазы, зная плотность поликристаллического полимера, можно рассчитать из выражения:

$$\beta = \frac{\rho - \rho_{ам}}{\rho_{кр} - \rho_{ам}} \qquad (3.9\text{-}2)$$

Здесь ρ — экспериментальное значение плотности; $\rho_{кр}$ — может быть рассчитано по характеристикам кристаллической ячейки и молекулярной массе мономерного звена; $\rho_{ам}$ можно замерить на чистоаморфных образцах или получить методом экстраполяции из данных температурной зависимости плотности расплава.

Однако некоторые характеристики полимеров зависят от степени ориентации полимерных молекул. В этом случае уравнение (3.9-1), будучи справедливым для неориентированного состояния, не описывает эти характеристики в ориентированном состоянии, так как необходимо учитывать величину ориентации:

$$\Delta P_{ор} = \beta P^0_{кр} f_{кр} + (1 - \beta)\, P^0_{ам} f_{ам} \qquad (3.9\text{-}3)$$

где $\Delta P_{ор}$ — рассматриваемая анизотропная характеристика; $f_{кр}$ и $f_{ам}$ — значения степени ориентации, характеризующие соответственно среднюю ориентацию полимерных цепей в кристаллической и аморфной фазах [60].

Типичным примером использования этого выражения является описание двулучепреломления одноосно-ориентированных полимеров (например, волокон). Если разность величин коэффициентов преломления вытянутого образца, замеренных параллельно и перпендикулярно направлению вытяжки, определить как $\Delta n = n_1 - n_2$, то

$$\Delta n = \beta \Delta n^0_{кр} f_{кр} + (1 - \beta) \Delta n^0_{ам} f_{ам} \qquad (3.9\text{-}4)$$

Здесь $\Delta n^0_{кр}$ и $\Delta n^0_{ам}$ — значения величин двулучепреломления полностью ориентированной кристаллической и аморфной фаз (иначе говоря, это разность коэффициентов преломления, замеренных параллельно и перпендикулярно направлению полимерных цепей). Поэтому значения $f_{кр}$ и $f_{ам}$ представляют интерес для оценки структуры, поскольку они являются мерой средней степени молекулярной ориентации в кристаллической и аморфной фазах полимера (после деформации или переработки). Величину их можно экспериментально определить, изучая широкоугловое рентгеновское рассеяние (ШРР), двулучепреломление, акустический модуль, усадку при отжиге при температуре выше температуры стеклования.

Кратко рассмотрим каждый из этих методов, приведя ссылки на литературные источники для более подробного ознакомления.

Содержание кристаллической фазы β можно определить из данных по величине плотности [выражение (3.9-2)]; наиболее распространенные приборы — дилатометр и градиентная колонна [61]. Сопоставление величины ШРР в поликристаллическом и аморфном (расплавленном) состоянии также позволяет получить удовлетворительную оценку значения β [62].

Измерение ШРР ориентированных поликристаллических образцов позволяет не только определить степень ориентации главной цепи, но также и ориентацию двух других кристаллографических осей. Пусть монокристалл состоит из кристаллических ячеек с кристаллографическими осями a, b и c (будем считать для простоты, что эти оси взаимно перпендикулярны, как в орторомбической решетке полиэтилена). Можно считать, что плоскости образованы вершинами кристаллической решетки, которые играют роль отражателей импульсного рентгеновского излучения. Результирующий эффект взаимного усиления отраженных импульсов от последовательных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии d, зависит в соответствии с законом Брегга от угла θ, под которым рентгеновское излучение попадает на отражающую кристаллографическую плоскость:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (3.9\text{-}5)$$

где λ — длина волны излучения; $n = 1, 2, 3$.

При вращении кристалла его плоскости будут располагаться под углами, при которых наблюдается взаимное наложение отраженных лучей; оно будет проявляться на фотопластинке в виде последовательности черных точек. Однако в случае поликристаллических образцов, в которых кристаллиты ориентированы хаотически, результирующие отражения имеют коническую форму, причем исходный луч располагается по оси конусов. Поэтому отраженные лучи выглядят на фотопластинке в виде колец (кольца Дебая—Шерера). Если кристаллиты ориентированы в определенном положении, то эти кольца превращаются в дуги, а по достижении «полностью» ориентированного состояния — в точки.

Степень ориентации для каждой кристаллографической оси a, b и c можно вычислить из следующих выражений:

$$f^a = \frac{3\overline{\cos^2 \Phi_{a,z}} - 1}{2}; \quad f^b = \frac{3\overline{\cos^2 \Phi_{b,z}} - 1}{2}; \quad f^c = \frac{3\overline{\cos^2 \Phi_{c,z}} - 1}{2} \qquad (3.9\text{-}6)$$

Здесь Φ — угол отклонения рассматриваемого направления в кристаллической решетке от направления (оси) ориентации.

Значения $\overline{\cos^2 \Phi_{j,z}}$ (где $j = a, b, c$) можно определить из выражения

$$\overline{\cos^2 \Phi_{j,z}} = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}(\Phi_{j,z}) \cos^2 \Phi_{j,z} \sin \Phi_{j,z} \, d\Phi_{j,z}}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}(\Phi_{j,z}) \sin \Phi_{j,z} \, d\Phi_{j,z}} \qquad (3.9\text{-}7)$$

Здесь z — направление вытяжки (ориентации), являющееся одновременно осью симметрии (например, для волокна), а $I_{hkl}(\Phi_{j,z})$ — интенсивность отражения от плоскостей (h, k, l), нормальных к j-м кристаллографическим осям. Для ортогональной элементарной ячейки значения степени ориентации подчиняются следующим соотношениям:

$$f^a + f^b + f^c = 0 \qquad (3.9\text{-}8) \qquad \sum_{j=1}^{3} \overline{\cos^2 \Phi_{j,z}} = 1 \qquad (3.9\text{-}9)$$

Если конкретная кристаллографическая ось, например ось c, перпендикулярна z, то $f^c = -0{,}5$; если она параллельна, то $f^c = 1$; наконец, если она ориентирована хаотически по отношению к z, то $f^c = 0$. В выражениях (3.9-3) и (3.9-4) для одноосного растяжения $f_{кр} = f^c$, т. е. $f_{кр}$ равна степени ориентации главной полимерной цепи.

Штейн внимательно рассмотрел значения степени ориентации, полученные при исследовании методом ШРР одноосно-ориентированных образцов [54—56]. Уилчинский [58] и Сэк [63] исследовали ориентацию неортогональных элементарных ячеек. Штейн [55] изучал и более сложную задачу, возникающую при исследовании двухосно-ориентированного состояния. Значения степени ориентации в трех направлениях, определенные на образцах полиэтиленового волокна, полученных при разной скорости вытяжки [39], представлены на рис. 3.19.

По мере увеличения скорости вытяжки молекулярные цепи ориентируются в направлении оси волокна, а оси a и b располагаются почти перпендикулярно ей.

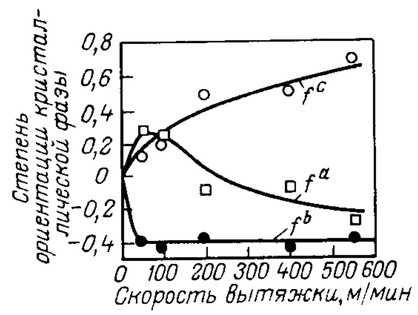


Рис. 3.19. Степень ориентации кристаллической фазы в зависимости от скорости вытяжки при экструзионном формовании волокна из ПЭВП. Массовый расход 1,93 ± 0,02 г/мин; температура экструзии 207 ± 3 °С.

Скорость распространения звуковых волн в аморфных и кристаллических областях поликристаллического материала различна. Более того, в полимерных материалах скорость распространения звука различна в зависимости от того, распространяется ли звук параллельно или перпендикулярно направлению цепей. Это различие обусловлено тем, что в направлении цепи распространение звука связано с деформациями связей С—С, в то время как распространение звука в поперечном направлении сопряжено с деформацией более слабых межмолекулярных связей.

Акустический модуль E — это мера скорости распространения акустических колебаний. Из изложенного следует, что поперечный акустический модуль E_t^0 много меньше, чем продольный E_{oc}^0. Используя это предположение и исходя из непрерывной модели поликристаллического полимера, Мозли [64] предложил следующее соотношение:

$$\frac{1}{E} = \frac{1 - \overline{\cos^2 \theta}}{E_t^0} \tag{3.9-10}$$

где θ — угол между направлением распространения звука и главной осью полимерной цепи.

Акустический модуль — это модуль мгновенной упругости Юнга [65], поэтому он связан с сжимаемостью K и объемным модулем упругости B соотношением

$$K = \frac{1}{B} = \frac{3(1 - 2\nu)}{E} \tag{3.9-11}$$

где ν — коэффициент Пуассона.

Более того, сжимаемость подчиняется правилу аддитивности:

$$K = \beta K_{кр} + (1 - \beta) K_{ам} \tag{3.9-12}$$

где $K_{кр}$ и $K_{ам}$ — соответственно значения сжимаемости кристаллической и аморфной фаз.

Объединяя три приведенных выше выражения и полагая $\nu = 1/3$ (в этом случае $K = 1/E$), получим:

для неориентированных образцов

$$\frac{3}{2E_н} = \frac{\beta}{E_{t\,кр}^0} + \frac{1 - \beta}{E_{t\,ам}^0} \tag{3.9-13}$$

для ориентированных образцов

$$E_{ор}^{-1} = \frac{\beta}{E_{t\,кр}^0}(1 - \overline{\cos^2 \theta_{кр}}) + \frac{1 - \beta}{E_{t\,ам}^0}(1 - \overline{\cos^2 \theta_{ам}}) \tag{3.9-14}$$

Определим, как и в предыдущем случае, значение степени ориентации полимерных цепей относительно направления вытяжки z:

$$f^c = \frac{3\overline{\cos^2 \Phi_{c,z}} - 1}{2}$$

Комбинируя приведенные выше выражения, получим:

$$\frac{3}{2}(\Delta E^{-1}) = \frac{\beta f_{кр}}{E_{t\,кр}^0} + \frac{1 - \beta}{E_{t\,ам}^0} f_{ам} \tag{3.9-15}$$

Здесь

$$\Delta E^{-1} \equiv E_н^{-1} - E_{ор}^{-1} \tag{3.9-16}$$

Значения $E_{t,\,кр}^0$ и $E_{t,\,ам}^0$ можно определить, измеряя акустический модуль двух неориентированных образцов одного и того же полимера с разной степенью кристалличности β. Далее, определив из данных ШРР величину $f_{кр} = f^c$ и зная значения модулей, можно рассчитать величину $f_{ам}$ с помощью выражений (3.9-15) и (3.9-16) по данным, полученным при измерении акустического модуля одноосно-ориентированного волокна.

Итак, оказывается, можно независимо определить значения $f_{кр}$ и $f_{ам}$ из данных, полученных ШРР, и измерением акустических модулей. Тем не менее метод двулучепреломления не утратил своего значения ввиду крайней простоты. С помощью выражения (3.9.4), если известны $\Delta n_{кр}^0$ и $\Delta n_{ам}^0$, используя результаты ШРР, можно вычислить значения $f_{кр}$ и $f_{ам}$. К сожалению, не так просто замерить коэффициенты преломления чистой фазы. Поэтому приходится прибегать к расчетным методам; так, величина $\Delta n_{кр}^0$ для монокристалла парафина C_{36} и $\Delta n_{ам}^0$ по данным поляризуемости связей была рассчитана Банном [59]. Экспериментальный метод определения этих величин описан Сэмюелем [60]. В обоих случаях величину степени ориентации $f_{ам}$ можно независимо определить из данных двулучепреломления.

Можно установить связь между величиной действующих напряжений σ и значением Δn с помощью оптического коэффициента напряжений C. Известно, что разность главных показателей преломления, или двулучепреломление, прямо пропорциональна разности главных нормальных напряжений [52]. Следовательно, в случае одноосного растяжения величина Δn пропорциональна растягивающему напряжению σ:

$$\Delta n = C\sigma \tag{3.9-17}$$

Поскольку расплав полностью аморфен, имеем:

$$\Delta n = \Delta n_{ам}^0 f_{ам} \tag{3.9-18}$$

Комбинируя два этих выражения, получим:

$$f_{ам} = \frac{C}{\Delta n_{ам}^0}\sigma \tag{3.9-19}$$

Эксперимент показывает, что величина $C/\Delta n^0$ для всех полимеров одинакова. Следовательно, $f_{ам}$ пропорциональна величине на-

пряжений как во время течения, так и во время релаксации напряжений в ориентированном расплаве. Аналогичные выражения, связывающие ориентацию с величиной действующих механических напряжений, можно получить и для деформации сдвига [52].

Наиболее широко используемым методом определения молекулярной ориентации является измерение усадки при отжиге готовых изделий. Экспериментально метод этот крайне прост и основан на интуитивном допущении о существовании прямой зависимости между наблюдаемым изменением размеров и степенью дезориентации полимерных молекул. Этот метод можно использовать как для определения средней ориентации всего изделия, так и для исследования распределения ориентаций по усадке тонких микротомных срезов (см. разд. 14.1).

В случае аморфных полимеров, отжиг которых производится при температуре, превышающей температуру стеклования, естественно ожидать, что разупорядочение молекулярных цепей, являющееся следствием существования внутри- и межмолекулярных зацеплений, приведет к изменению размеров образца. Поскольку процесс дезориентации представляет собой, по существу, процесс релаксации деформаций, его основной характеристикой является время релаксации, увеличивающееся с понижением температуры (см. рис. 3.17 и 3.18). Величина усадки для полностью законченного процесса восстановления оказывается связанной как со степенью ориентации аморфной фазы $f_{ам}$, так и с уровнем замороженных напряжений в неотожженном образце [см. (3.9-19)].

Удивительно, что аналогичная зависимость между степенью ориентации аморфной фазы и величиной усадки при отжиге наблюдается и в слабокристаллических полимерах, таких, как полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Сэмюель описывает результаты, полученные при отжиге ПЭТФ волокон, вытяжка которых производилась при 80 °С [66].

Полностью аморфная заготовка (температура стеклования неориентированного полимера составляла $T_g = 67$ °С) подвергалась различной степени вытяжки. При этом достигалась значительная ориентация молекулярных цепей, которая вызывала появление кристалличности (до 30 %). После отжига (температура стеклования ориентированного полимера $T_{g\,ор} \approx 100 \div 160$ °С) ориентация аморфной фазы уменьшается, а толщина кристаллитов увеличивается. Несмотря на изменение толщины кристаллитов, наблюдается прямая связь между величиной усадки и степенью ориентации аморфной фазы $f_{ам}$ (рис. 3.20), указывающая на доминирующее влияние аморфной фазы на результаты отжига. Отношение длины образца после отжига (L_a) к первоначальной длине до вытяжки (L_0) обозначено на рисунке $\lambda' = L_a/L_0$. Большие значения λ' относятся к образцам, отжиг которых произошел не полностью. Коэффициент $1 - \beta$ учитывает изменение размеров кристаллической фазы.

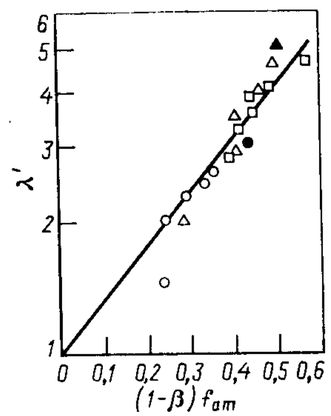


Рис. 3.20. Влияние ориентации и степени кристалличности на остаточную степень вытяжки после усадки при отжиге волокна из ПЭТФ:

△ — пятикратная степень вытяжки, отжиг в масле; □ — пятикратная степень вытяжки, отжиг на воздухе; ○ — трехкратная степень вытяжки, отжиг в масле; ▲, ● — неотожженное волокно.

Из сказанного понятно, что разработка методов определения степени ориентации по данным термической и механической предыстории потребует значительных теоретических и экспериментальных исследований. Создание таких методов является центральной проблемой в разработке способов целенаправленного формирования надмолекулярных структур в процессах переработки аморфных и кристаллических полимеров, поскольку ориентация влияет на механические, оптические и диэлектрические характеристики твердых полимеров. Подробное обсуждение свойств твердых полимеров выходит за пределы настоящей книги. Этот вопрос всесторонне рассмотрен в работах Алфрея [68], Лидермана [69], Трелоара [70], Тобольского [71], Ферри [72], Бики [73], Нильсена [74], Випсента [75], Мак-Крума, Рида и Вильямса [76], Штейна [77], Уорда [78] и Сэмюеля [60].

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Maxwell, C. G. Gogos, L. L. Blyler, Jr., and R. M. Mineo*, Soc. Plast. Eng. Trans, **4**, 165 (1964).
2. *L. R. G. Treloar*, Polymer, **1**, 95 (1960); F. C. Frank, Proc. Roy. Soc., **A319**, 127 (1970).
3. *P. H. Lindenmeyer*, address at the Plastics Institute of America Annual Conference, 1974.
4. *D. Hansen and G. A. Bernier*, Polym. Eng. Sci., **12**, 204 (1972).
5. *Ф. Джейл*, Полимерные монокристаллы, пер. с англ., Химия, Л., 1968.
6. *A. Keller*, Rep. Prog. Phys., **31**, Pt. 2, 623 (1968).
7. *J. M. Schultz*, Polymer Materials Science, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1974.
8. *P. H. Lindenmeyer*, Polym. Eng. Sci., **14**, 456 (1974).
9. *D. M. Gezovich and P. H. Geil*, Polym. Eng. Sci., **8**, 202 (1968).
10. *S. Kapur and C. E. Rogers*, J. Polymer Sci., **10**, 2107 (1972).
11. *H. P. Nadella, H. M. Henson, J. E. Spruiell and J. L. White*, J. Appl. Polym. Sci, **21**, 3003 (1977).
12. *A. Wereta, Jr.* and *C. G. Gogos*, Polym. Eng. Sci., **11**, 19 (1971).
13. *J. Powers, J. D. Hoffman, J. J. Weeks, and F. A. Quinn*, Jr., J. Res. NBS—A, Phys. Chem., **69A**, 335 (1965).
14. *K. H. Illers and H. Hendus*, Macromol. Chem., **113**, 1 (1968).
15. *A. J. Pennings and A. M. Kiel*, Kolloid-Z., Z. Polym., **205**, 160 (1965).
16. *A. J. Pennings and A. M. Kiel*, Kolloid-Z., Z. Polym., **237**, 336 (1970).
17. *A. M. Rijke and L. Mandelkern*, J. Polym. Sci., **8A-Z**, 225 (1970).
18. *G. L. Taylor*, Phil. Trans. Roy. Soc., **A223**, 289 (1923).
19. *A. J. Pennings and M. F. J. Pijpers*, Macromolecules, **4**, 261 (1970).
20. *J. W. Rutter and B. Chalmers*, Can. J. Phys., **31**, 96 (1953).
21. *A. Keller*, J. Polymer Sci., **17**, 351 (1955).
22. *H. D. Keith, F. J. Padden, and R. G. Vadimsky*, J. Polym. Sci., 4A-2, 267 (1966).
23. *M. Avrami*, J. Chem. Phys., **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).
24. *H. D. Keith and F. J. Padden*, J. Appl. Phys., **35**, 1220; 1286 (1964).
25. *R. L. Miller*, Polymer, **1**, 135 (1960).

26. *S. Inoue*, J. Polym. Sci., **A1**, 2013 (1963).
27. *P. H. Geil, R. R. Anderson, B. Wunderlich, and T. Arakawa*, J. Polym. Sci., **2A**, 370 (1964).
28. *S. Matsuoka and B. Maxwell*, J. Polym. Sci., **62**, 174 (1962).
29. *M. Katz*, Nature, **13**, 410 (1925).
30. *A. Keller*, J. Polym. Sci., **15**, 31 (1955).
31. *A. Keller and M. J. Machin*, J. Macromol. Sci.-Phys., **B1**, 41 (1967).
32. *B. J. Sprague*, J. Macromol. Sci.-Phys., **B8**, 157 (1973).
33. *M. J. Hill and A. Keller*, J. Macromol. Sci.-Phys., **B3**, 153 (1969).
34. *J. H. Southern and R. J. Porter*, J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2305 (1970).
35. *N. E. Weeks, S. Mori, and R. S. Porter*, J. Polym. Sci., **13**, 2031 (1975); N. E. Weeks and R. S. Porter, ibid., 2049.
36. *V. Tan and C. G. Gogos*, Polym. Eng. Sci., **16**, 512 (1976).
37. *J. R. Collier, T. Y. T. Tam, J. Newcome, and N. Dinos*, Polym. Eng. Sci., **16**, 204 (1976).
38. *J. R. Dees and J. E. Spruiell*, J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1053 (1974).
39. *J. E. Spruiell and J. L. White*, Polym. Eng. Sci., **15**, 660 (1975).
40. *T. K. Kwei, T. T. Wang, and H. E. Bain*, J. Polym. Sci., **C31**, 87 (1970).
41. *E. S. Clark*, Appl. Polym. Symp. **20**, 325 (1973).
42. (a) *J. L. White, K. C. Dharod, and E. S. Clark*, A. Appl. Polym. Sci., **18**, 2539 (1974); (b) A. Peterlin, Polym. Eng. Sci., **9**, 172 (1969).
43. *S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring*, Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1941, Chapter 9.
44. *A. Siegmann and P. H. Geil*, J. Macromol. Sci-Phys., **B4**, 239 (1970).
45. *K. Neki and P. H. Geil*, J. Macromol. Sci-Phys., **B8**, 295 (1973).
46. *G. S. Y. Yeh and P. H. Geil*, J. Macromol. Sci.-Phys., **B1**, 235 (1967).
47. *G. S. Y. Yeh*, J. Macromol. Sci.-Phys., **B6**, 465 (1972).
48. *R. B. Bird, O. Hassager, R. C. Armstrong, and C. F. Curtis*, Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. II, Kinetic Theory, Wiley, New York, 1977.
49. *P. E. Rouse*, Jr., J. Chem. Phys., **21**, 1272 (1953).
50. *W. Philippoff*, Nature, **178**, 811 (1956).
51. *J. L. S. Wales*, The Application of Flow Birefringence to Rheological Studies in Polymer Melts, Monograph, Delft University Press (1976).
52. *K. Oda, J. L. White and E. S. Clark*, Polym. Eng. Sci., **18**, 53 (1978).
53. *K. J. Cleereman, H. J. Karam and J. L. Williams*, Modern Plastics, May 1953, p. 19.
54. *R. S. Stein and F. H. Norris*, J. Polym. Sci., **21**, 381 (1956).
55. *R. S. Stein*, J. Polym. Sci., 31, 327 (1958), and **24**, 383 (1957).
56. *C. R. Desper and R. S. Stein*, J. Appl. Phys., **37**, 3990 (1976).
57. *J. J. Hermans, P. H. Hermans, D. Vermans, and A. Weidinger*, Rec. Trav. Chim., **65**, 427 (1946).
58. *Z. W. Wilchinsky*, J. Appl. Phys., **30**, 792 (1959).
59. *C. W. Bunn and R. de P. Danbeny*, Trans. Faraday Soc., **50**, 1173 (1954).
60. *R. J. Samuels*, Structured Polymer Wiley, New York, 1974.
61. *G. M. Brauer and E. Horowitz*, in Analytical Chemistry of Polymers, Vol. III, G. M. Kline, ed., Wiley-Interscience, New York, 1962, Chapter 1.
62. *W. Roland*, Polymer, **5**, 89 (1964).
63. *R. A. Sack*, J. Polym. Sci., **54**, 543 (1961).
64. *W. W. Moseley*, Jr., J. Appl. Polym. Sci., **3**, 266 (1960).
65. *J. W. Ballos and S. Silverman*, Text. Res. J., **14**, 282 (1944).
66. *R. J. Samuels*, J. Polym. Sci., **A2**, 781 (1972).
67. *J. H. Dumbleton, T. Murayama, and J. P. Bell*, Kolloid Z., Z. Polym. **228**, 54 (1968).
68. *Т. Алфрей*, Механические свойства высокополимеров, пер. с англ., Издатинлит, М., 1952.
69. *H. Leaderman*, «Viscoelasticity Phenomena in Amorphous High Polymeric Systems», in Rheology—Theory and Applications. F. R. Eirich, ed., Academic Press, New York, 1958, Chapter 1.
70. *Л. Трелоар*, Физика упругости каучука, пер. с англ., Издатинлит, М., 1953; *L. R. G. Treloar*, The Physics of Rubber Elasticity, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1958.

71. *А. Тобольский*, Свойства и структура полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1964.
72. *Дж. Ферри*, Вязкоупругие свойства полимеров, пер. с англ., Издатинлит, М., 1963;
J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd ed., Wiley, New York, 1970.
73. *F. Bueche*, Physical Properties of Polymers. Wiley-Interscience, New York, 1962.
74. *L. E. Nielsen*, Mechanical Properties of Polymers, Reinhold, New York, 1962.
75. *P. I. Vincent*, «Mechanical Properties of Polymers: Deformation», in Physics of Plastics, P. D. Ritchie, ed., Van Nostrand, Princeton, N. J., 1965, Chapter 2.
76. *N. G. McCrum, B. Read, and G. Williams*, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley, New York, 1967.
77. *R. S. Stein*, «Studies of the Deformation of Crystalline Polymers», in Rheology — Theory and Applications, Vol. 5, F. R. Eirich, ed., Academic Press, New York, 1969, Chapter 6.
78. *И. М. Уорд*, Механические свойства твердых тел, пер. с англ., Химия, М., 1975.

Глава 4
ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

4.1. Поверхностное натяжение

Представление о поверхностном натяжении позволяет объяснить тенденцию жидкости принимать форму, при которой свободная поверхность имеет минимальную площадь. Однако поверхностное натяжение не следует отождествлять с модулем упругости поверхности; поверхности не обладают упругостью, и пленки вязкой жидкости, прежде чем разрушатся, будут растягиваться с постоянной скоростью (т. е. будут течь).

Рассмотрим сегмент, выделенный на поверхности жидкости шириной 1 м. Пусть поверхностное натяжение равно Г и выражено в Н/м. Теперь допустим, что поверхность растянута настолько, что образовалась дополнительная поверхность площадью 1 м^2. Этот процесс потребует затраты энергии, равной Г Дж. Если эта поверхность вновь уменьшится до первоначального размера, то она при этом совершит работу, равную Г Дж. Можно показать, что поверхностное натяжение численно равно поверхностной свободной энергии, отнесенной к единице площади поверхности *.

Когда молекула жидкости мигрирует к поверхности, она преодолевает неуравновешенные межмолекулярные силы, поскольку молекулы, находящиеся на поверхности раздела, не окружены со всех сторон другими молекулами жидкости. Таким образом, молекулы, находящиеся в поверхностном слое жидкости, обладают дополни-

* Определение $\Gamma = dG/dA$ справедливо для однокомпонентных контактирующих фаз и получено, пренебрегая явлениями адсорбции на поверхности раздела. Методы описания поверхностного натяжения многофазных систем описаны в монографии: *W. J. Moore*, Physical Chemistry, 3 ed., Prentice Hall, 1962, ch. 18.

тельной энергией, так как, чтобы доставить их к этой поверхности, была затрачена определенная энергия. Аналогичные рассуждения справедливы и в случае твердых тел.

Эквивалентность поверхностного натяжения и поверхностной свободной энергии, отнесенной к единице площади поверхности, приводит к равновесному термодинамическому соотношению:

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (4.1\text{-}1)$$

Применительно к процессу образования новой поверхности оно приобретает вид:

$$G_s = H_s + T\left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_p \quad \text{или} \quad \Gamma = H_s + T\frac{\partial \Gamma}{\partial T} \qquad (4.1\text{-}2)$$

Производная $\partial\Gamma/\partial T$ для всех жидкостей отрицательна. Поэтому величина H_s, представляющая собой энергию, необходимую для образования новой поверхности единичной площади, всегда больше величины Г, представляющей собой работу, затрачиваемую на образование поверхности. Энергия, равная разности H_s—Г, подводится от соседних слоев жидкости вследствие охлаждения поверхности при растяжении.

Поверхностное натяжение — это характеристика, которая определяет поведение капли жидкости, оказавшейся на плоской поверхности другой жидкости или твердого тела. Это поведение обычно называют смачиваемостью. Для того чтобы происходило растекание жидкости, свободная энергия должна уменьшаться или оставаться неизменной.

Растекание на жидкости

Капля жидкости А, находящаяся на поверхности жидкости В (рис. 4.1, *а*), растекается и при этом покрывает дополнительную площадь на поверхности жидкости В. В результате растекания увеличивается свободная поверхность жидкости А и поверхность контакта обеих жидкостей АВ; при этом происходит соответствующее уменьшение свободной поверхности В. Поскольку поверхностное натяжение равно удельной свободной энергии поверхности, этот процесс приводит к следующему изменению значений удельной свободной поверхностной энергии рассматриваемых поверхностей:

$$\Gamma_A + \Gamma_{AB} - \Gamma_B$$

Следовательно, для того чтобы произошло растекание, должно выполняться условие:

$$\Gamma_A + \Gamma_{AB} - \Gamma_B \leqslant 0 \qquad (4.1\text{-}3)$$

Рис. 4.1. Равновесие поверхностных сил:

а — капля жидкости, лежащая на поверхности жидкости; *б* — капля жидкости, лежащая на поверхности твердого тела.

Из этого условия следует, что если жидкость А растекается по поверхности жидкости В, то жидкость В не будет растекаться по поверхности жидкости А.

Изменение удельной свободной поверхностной энергии, наблюдаемое в случае смачивания жидкостью А жидкости В, равно:

$$\Gamma_{AB} - \Gamma_A - \Gamma_B \qquad (4.1\text{-}4)$$

С другой стороны, если приложить друг к другу две аналогичные поверхности жидкости А, свободная энергия когезии будет равна $-2\Gamma_A$. Следовательно, для того чтобы адгезия жидкости А к В преобладала над самокогезией А, изменение свободной энергии в первом случае должно быть меньшим:

$$\Gamma_{AB} - \Gamma_A - \Gamma_B \leqslant -2\Gamma_A \quad \text{или} \quad \Gamma_A + \Gamma_{AB} - \Gamma_B \leqslant 0$$

Это выражение, аналогичное зависимости (4.1-3), показывает, что условие смачивания полностью идентично условию прилипания.

Смачивание твердых тел

Рассмотрим каплю жидкости, находящейся на поверхности твердого тела (рис. 4.1, *б*). Очевидно, что на поверхности должно соблюдаться условие равновесия между действующими на каплю силами поверхностного натяжения Γ_{LV}, Γ_{SV} и Γ_{SL}, действующими под краевым углом θ [2]:

$$\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL} = \Gamma_{LV}\cos\theta \qquad (4.1\text{-}5)$$

Здесь индексы *SV*, *SL* и *LV* относятся соответственно к парам твердое тело — газ, твердое тело — жидкость и жидкость—газ.

Пользуясь полученной зависимостью между адгезией и когезией, можно сформулировать условие смачивания или адгезии следующим образом:

$$\Gamma_{SL} - \Gamma_{SV} - \Gamma_{LV} < -2\Gamma_{LV} \qquad (4.1\text{-}6)$$

Сопоставляя (4.1-6) с (4.1-5), получим, что левая часть (4.1-6) равна $-\Gamma_{LV}(1 + \cos\theta)$. Очевидно, что условие, сформулированное выражением (4.1-6), оказывается невыполнимым; исключение составляет лишь случай $\theta = 0$, когда $2\Gamma_{LV} = (1 + \cos\theta)\,\Gamma_{LV}$ (этот случай означает, что энергетически адгезия и когезия практически эквивалентны). Иначе говоря, условия адгезии двух фаз (жидкость — твердое тело или жидкость—жидкость) эквивалентны условиям смачивания или растекания по поверхности контакта.

Исследование равновесных значений краевых углов ряда жидкостей с известными величинами поверхностного натяжения на поверхности твердых тел, имеющих как высокую, так и низкую поверхностную энергию, были выполнены Циеманном с сотр. [3, 4]. Твердые вещества с высокой температурой плавления обычно обладают высокой свободной удельной поверхностной энергией (0,5—5,0 Дж/м^2), в то время как у мягких органических веществ с низкой температурой плавления свободная удельная поверхностная энергия

существенно меньше (обычно $<0{,}1$ Дж/м^2). Результаты этих исследований показывают, что между величиной поверхностного натяжения и косинусом краевого угла θ на поверхности твердого тела существует линейная зависимость. Экстраполируя эту зависимость на значение $\cos\theta = 1$, можно получить условия, обеспечивающие смачивание, и рассчитать критическое значение поверхностного натяжения Γ_c, которое обеспечивает хорошую адгезию жидкости к твердому телу.

4.2. Адгезия

Адгезия между твердыми телами

Для прочного слипания двух твердых тел необходимо обеспечить тесный контакт между их поверхностями, поскольку ван-дер-ваальсовы силы оказываются пренебрежимо малыми, если расстояние между молекулами превышает несколько ангстрем. Боуден и Тейлор [5] установили, что из-за существования микрошероховатостей на поверхности контакта (рис. 4.2) фактическая площадь контакта составляет очень небольшую часть номинальной площади контакта. Для адгезии твердых тел большое значение имеет не только величина фактической площади контакта, но также и отсутствие на поверхности контакта различных органических загрязнений или оксидов, наличие которых существенно уменьшает прочность адгезионного соединения. Существенное уменьшение площади фактического контакта может произойти из-за эластического восстановления пиков поверхностных шероховатостей, развивающегося после снятия нормальной нагрузки, обеспечивающей прижатие друг к другу контактирующих твердых тел. Чтобы предотвратить это уменьшение площади фактического контакта, необходимо произвести отжиг контактирующих поверхностей под действием сжимающей нагрузки. Часто для увеличения поверхности фактического контакта между двумя твердыми телами вводят слой жидкости, которая, затвердевая, обеспечивает необходимую для эксплуатации прочность адгезионного соединения.

Адгезия между жидкостью и твердым телом

Для обеспечения хорошей адгезии между жидкостью и твердым телом большое значение имеют критические величины поверхност-

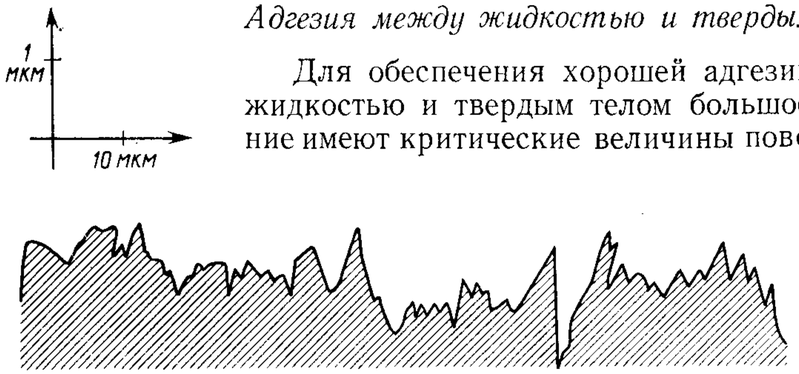


Рис. 4.2. Микрогеометрия хорошо отшлифованной стальной поверхности.

ного натяжения Γ_c и краевого угла θ. Существенное влияние на адгезию оказывают еще два фактора. Первый — это возможность появления на поверхности контакта пузырьков воздуха, возникающих вследствие неполного растекания жидкости по шероховатой поверхности твердого тела ($\theta > 0$). Второй — недостижимость равновесных значений краевого угла при формировании адгезионного соединения с помощью жидкого адгезива. В случае полимерных расплавов способность жидкости обеспечить при растекании равновесное значение краевого угла оказывается прямо пропорциональной ее поверхностному натяжению Γ_{LV} и обратно пропорциональной вязкости при нулевой скорости сдвига. Хотя, как отмечалось выше, $\partial\Gamma/\partial T < 0$, значение $\partial\mu/\partial T$ оказывается существенно меньшим, поэтому при увеличении температуры расплава равновесное значение краевого угла достигается гораздо быстрее.

Для обеспечения прочного адгезионного соединения необходимо по возможности увеличить площадь контакта. Однако следует иметь в виду, что одного этого часто бывает недостаточно, если поверхностный слой одного из соединяемых тел обладает низкой механической прочностью. Так, в случае кристаллизующихся полимеров, у которых рост сферолитов сопровождается вытеснением низкомолекулярных фракций на периферию, поверхностный слой, если не принять специальных мер, обеспечивающих интенсивное зародышеобразование на поверхности, будет обладать меньшей прочностью. Увеличения прочности поверхностного слоя удается добиться, инициируя формирование сетчатых структур на поверхности твердого тела [6]. Плавление кристаллизующихся полимеров на поверхности подложки, обладающей высоким уровнем свободной поверхностной энергии (например, полиэтилена на поверхности алюминия), обеспечивает формование прочных адгезионных соединений. В то же время адгезия к поверхности алюминия полиэтиленовой пленки, охлаждение которой происходило на воздухе, оказывается невелика. Известны экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что интенсивное зародышеобразование, возникающее на поверхности с высокой поверхностной энергией, сопровождается вытеснением с поверхности низкомолекулярных фракций. Одновременно в поверхностном слое возникает большое число межмолекулярных и внутрикристаллических зацеплений. Оба эти эффекта приводят к упрочнению поверхностного слоя и способствуют увеличению прочности адгезионного соединения.

Поляризация на поверхности, достигаемая при помощи обработки коронным разрядом или другими методами, увеличивает смачиваемость и улучшает адгезию [7]; даже в тех случаях, когда поверхность обладает хорошей смачиваемостью, активация может оказаться полезной для формирования поверхностной сетчатой структуры.

4.3. Трение и износ

Наука, изучающая закономерности трения, износа и смазки, называется трибологией [8]. Закономерности сухого трения играют значительную роль в переработке полимеров. Большинство процес-

сов переработки начинается с транспортировки полимера, представляющего собой сыпучий твердый материал, поведение которого существенно зависит от фрикционных свойств частиц полимера. Износ перерабатывающего оборудования, вызванный движением полимеров при высоких температурах и давлениях, также имеет важное практическое значение, и понимание его закономерностей представляет несомненный интерес для инженеров-технологов.

Сухое трение

Трение — это сопротивление, возникающее при скольжении одного твердого тела по поверхности другого. Боуден и Тейбор [5] утверждает, что сухое трение обусловлено двумя основными факторами: первый фактор — это адгезионные связи, возникающие на поверхности фактического контакта, которые должны быть разрушены, прежде чем начнется взаимное перемещение трущихся тел; второй фактор — это царапание или пропахивание поверхности одного тела неровностями другого. В случае статического трения превалирующее значение имеет адгезия в точках контакта; при трении скольжения или качения определяющую роль начинает играть второй фактор. Пренебрегая влиянием второго фактора, можно объяснить два важнейших экспериментальных результата, впервые отмеченных при изучении закономерностей сухого трения в 1500 г. Леонардо да Винчи:

1) сила трения не зависит от номинальной площади контакта;

2) сила трения F_T пропорциональна нормальной силе F_N, действующей между двумя твердыми поверхностями ($F_T \sim F_N$). Коэффициент пропорциональности для любой пары твердых тел называется коэффициентом трения f.

Выше указывалось, что фактическая площадь контакта между двумя металлическими поверхностями может составлять очень малую часть номинальной площади контакта (порядка 10^{-4}). Это значит, что даже при сравнительно небольшой нормальной нагрузке давление в точках фактического контакта может быть достаточно велико и может превышать предел текучести более мягкого металла σ_y.

Допустим, что во всех случаях реализуется такая ситуация. Следовательно, площадь фактического контакта A_i на любом выступе определится выражением

$$A_i = F_{Ni}/\sigma_y \tag{4.3-1}$$

где F_{Ni} — нагрузка, действующая на i-й выступ.

Образованное в точке контакта адгезионное соединение разрушится лишь тогда, когда приложенное тангенциальное усилие F_{Ti} достигнет значения

$$F_{Ti} = \tau_y A_i \tag{4.3-2}$$

где τ_y — сдвиговая прочность более мягкого металла.

Если предположить, что суммарная сила трения представляет собой простую сумму всех сил F_{Ti}, то получим:

$$F_T = \sum F_{Ti} = \frac{\tau_y}{\sigma_y} \sum F_{Ni} = \frac{\tau_y}{\sigma_y} F_N \tag{4.3-3}$$

Из выражения (4.3-3) следует, что статический коэффициент трения f' определяется прочностными характеристиками материала более мягкого контртела и равен:

$$f' = \tau_y/\sigma_y \tag{4.3-4}$$

Выражения (4.3-3) и (4.3-4), известные под названием закона Амонтона, считаются справедливыми и для случая кинематического трения, если можно допустить, что при этом также доминируют силы адгезионного взаимодействия. Однако допущение, что f — это характеристика материала, не зависящая от микрогеометрии поверхности и условий трения, является грубым приближением. Если обе поверхности тщательно отполировать, то площадь фактического контакта существенно возрастет, и контртела́ как бы прилипнут друг к другу. Если полированные поверхности контртел, изготовленных из одного и того же металла, очистить от загрязнений, то во всех точках контакта образуются сварные соединения. При этом коэффициент трения увеличится в несколько раз. Поэтому трудно говорить о коэффициенте трения как о некоторой физической характеристике материала, поскольку его величина сильно зависит от характера поверхностей контакта.

В настоящее время еще не существует исчерпывающей теории сухого трения. Так, до сих пор отсутствуют удовлетворительные методы описания структуры контактирующих твердых поверхностей как на микро-, так и на макроуровне. Более того, скольжение одного твердого тела относительно другого может быть причиной появления высоких локальных температур и давлений, действие которых приводит к образованию новых поверхностей с неизвестными химическими свойствами и к существенному изменению микротопографии контактирующих поверхностей. По этой причине коэффициенты статического и кинематического трения отличаются друг от друга. Обычно коэффициент трения покоя превышает кинематический коэффициент трения. Эта разница, по-видимому, объясняет явление «стик—слип» (прилипание с проскальзыванием), которое обычно наблюдается при сухом трении. По мнению Нильсена [9], фактическая площадь контакта на стадии «стик» (прилипание) возрастает под действием увеличивающихся тангенциальных сил. В тот момент, когда величина этих сил оказывается достаточной для сдвига и пропахивания поверхности контртела, начинается фаза «слип» (проскальзывание). На стадии проскальзывания площадь фактического контакта и сила трения быстро уменьшаются.

С учетом всех этих сложностей необходимо признать, что выражение (4.3-3) хорошо описывает многочисленные экспериментальные данные по сухому трению металла по металлу как для статического, так и для динамического режима. Закономерности трения полимеров по металлической подложке оказываются гораздо слож-

нее. Это естественно, поскольку в данном случае приходится иметь дело с взаимодействием сравнительно мягкого вязкоэластического материала, свойства которого очень сильно зависят от температуры, с твердым упругим материалом, свойства которого сравнительно мало зависят от температуры и скорости нагружения. Эти особенности поведения проявляются в нелинейности зависимости между силой трения и нормальной нагрузкой:

$$F_T = CF_N^{\alpha} \tag{4.3-5}$$

Это выражение может быть представлено в виде:

$$f = CF_N^{\alpha-1} \tag{4.3-6}$$

Здесь C — константа. Показатель степени лежит в интервале $0{,}666 \leqslant \alpha \leqslant 1$. Значение $\alpha = 2/3$ соответствует полностью обратимой упругой деформации в точках контакта; $\alpha = 1$ указывает в соответствии с выражением (4.3-3) на существование пластической деформации. Промежуточные значения соответствуют, следовательно, присутствию определенной доли высокоэластической деформации. Если это предположение справедливо, то площадь фактического контакта должна зависеть от нормальной нагрузки, продолжительности контакта, температуры и скорости скольжения. Как будет показано ниже, все эти эффекты в действительности имеют место.

По форме математическое выражение, описывающее зависимость коэффициента трения от нормальной нагрузки (4.3-6), подобно так называемому степенному закону течения, описывающему неньютоновское поведение полимерных расплавов [см. уравнение (6.5-2)]. Выражение (4.3-6) показывает, что, за исключением случая $\alpha = 1$, коэффициент трения с ростом нормальной нагрузки F_N уменьшается. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными (рис. 4.3) [11, 12].

Качественно о влиянии температуры на коэффициент трения можно судить по выражению (4.3-2). Повышение температуры должно сопровождаться снижением сдвиговой прочности и увеличением поверхности контакта. Поскольку сила трения определяется произведением этих величин, фактическое значение коэффициента трения при росте температуры может как увеличиваться, так и уменьшаться. Ряд исследователей сообщает о существовании минимума на температурной зависимости коэффициента трения при температурах, существенно меньших температуры плавления (рис. 4.4) [11—15]. Наблюдающееся резкое увеличение коэффициента трения вблизи температуры плавления (или стеклования) связано с возникновением на поверхности трения тонкой пленки расплава, в котором развивается обычное вязкое течение [15].

Скорость скольжения слабо влияет на коэффициент трения пары полимер—металл [11, 13]. Увеличение скорости примерно в 10 раз обычно приводит к повышению коэффициента трения на 20 %. Именно такого эффекта можно ожидать, если обратиться к выражению (4.3-4), поскольку сдвиговая прочность вязкоэластических материалов с увеличением скорости возрастает. Однако ожидаемое

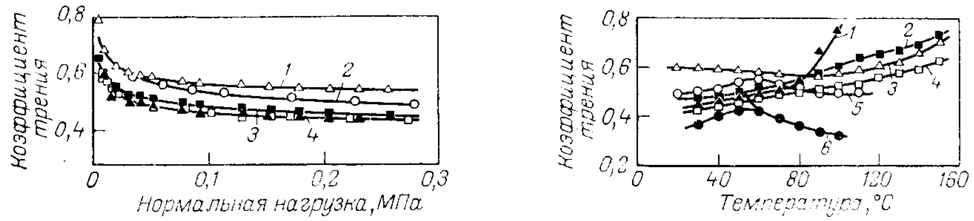


Рис. 4.3. Коэффициенты трения по стали различных полимеров в зависимости от давления при 30 °С и скорости скольжения 1 см/с. Значения коэффициентов даны по окончании притирки. Материал:

1 — полиамид 6,6; *2* — полипропилен; *3* — полиамид 6,6 (сорт А); *4* — полиамид 6,6 (сорт В) и поливинилхлорид.

Рис. 4.4. Температурная зависимость коэффициента трения полимеров по стали при нормальном давлении 0,17 МПа и скорости скольжения 1 см/с. Полимер.

1 — поливинилхлорид; *2* — полиамид 6,6 (сорт А); *3* — полиамид 6,6; *4* — полиамид 6,6 (сорт В); *5* — полипропилен; *6* — полиэтилен.

увеличение может оказаться не столь велико из-за высоких локальных температур и вибраций, возникающих при повышенных скоростях скольжения.

Влияние шероховатостей поверхности на коэффициент трения весьма сложно. Ранее отмечалось, что при трении металлов полировка поверхностей контртел приводит к увеличению площади фактического контакта, вызывающему возрастание коэффициента трения; известно также, что увеличение шероховатости поверхностей сопровождается ростом кинематического коэффициента трения вследствие интенсификации процессов «пропахивания, растрескивания и задира». При сухом трении полимера по металлу увеличение шероховатости поверхности также приводит к росту коэффициента трения [11, 13, 15].

Изучая трение порошкообразного ПВХ, Чанг и Дан [13] заметили, что увеличение шероховатости металлической поверхности приводит к росту коэффициента трения в широком интервале температур. Величина приращения коэффициента трения различна при разных температурах, достигая максимума при 65 °С. Строго говоря, эти результаты нельзя считать безупречными, поскольку одновременно изменялась и химическая природа металлических поверхностей («ксалой», нержавеющая сталь, хромированная сталь).

Влияние продолжительности процесса трения полимера по металлу рассмотрено Шнейдером [11, 14]. Оказалось, что значения коэффициента трения полимера на «незатертых» поверхностях существенно ниже, чем на «затертых». При этом максимальные значения коэффициента трения хорошо воспроизводятся. Например, коэффициент трения полиамида 6 по чистому металлу равен 0,05, а после длительной приработки пары в приборе трения с возвратно-поступательным движением [11] он возрастает до 0,42. Шнейдер приводит аналогичные данные для других полимеров. Наблюдаемое увеличение коэффициента трения он объясняет образованием на поверхности металла полимерной пленки. Таким образом, по окончании

процесса «затирания» коэффициент трения приближается к значению, соответствующему трению полимера по полимеру. Разумеется, трудно ожидать полного совпадения, так как в данном случае ситуация сводится к контакту «мягкого» полимера с тонким слоем такого же материала, нанесенным на жесткую металлическую поверхность. Интересно отметить, что если после окончательного «затирания» заменить полимерный образец (таблетку) на новый, то коэффициент трения уменьшится. Возможно, это объясняется частичным сдиранием полимерного слоя острыми краями свежей таблетки. Если заменять таблетку после каждого однократного прохода, то в конечном счете достигается новое, установившееся значение коэффициента трения, среднее между двумя упомянутыми выше крайними значениями. В случае полиамида 6 оно было равно 0,28 [11]. Именно такое значение должен иметь коэффициент трения в рабочих органах перерабатывающего оборудования, в котором по одной и той же металлической поверхности все время скользят новые порции полимера.

Тейбор с сотр. утверждает, что при трении полимера по ровным металлическим поверхностям вклад от сопротивления «пропахиванию» пренебрежимо мал, а доминирующим фактором является адгезионная составляющая [11]. Это объясняется невысокой твердостью полимеров, которые легко «пропахиваются». Если силы адгезии между металлом и полимером больше когезионной прочности полимера, то скольжение происходит по плоскости, проходящей внутри полимерного образца, при этом величина кинематического коэффициента трения всегда оказывается больше 0,2. Если силы адгезии меньше, чем когезионная прочность, то скольжение происходит по поверхности контакта; при этом кинематический коэффициент трения оказывается меньше 0,1. В первом случае имеет место заметный перенос полимера на металлическую поверхность контртела, на которой образуется пленка толщиной около 1 мкм, во втором — перенос полимера пренебрежимо мал.

Ниже приведены значения статических и кинематических коэффициентов трения полимеров по гладкой стеклянной поверхности:

Полимер	Статический коэффициент трения	Кинематический коэффициент трения
ПТФЭ	0,20	0,06
ПЭВП	0,20	0,08
ПЭНП	0,30	0,30
ПВХ	0,40	0,40

Судя по приведенным данным, большинство полимеров относится к первой категории. Бросаются в глаза чрезвычайно низкие значения кинематического коэффициента трения для ПТФЭ и ПЭВП. Столь низкие значения (что имеет большое практическое значение) соответствуют скольжению по чистым гладким металлическим поверхностям при малых скоростях — порядка 0,1—1 см/с. Увеличение скорости скольжения до 10 см/с приводит для большинства полимеров к росту коэффициента трения до $f \approx 0{,}3$. Аналогичных значений достигает коэффициент трения для шероховатых металлических поверхностей с высотой неровностей порядка 1000 Å.

Низким значениям f при испытаниях ПТФЭ предшествовало значение $f \approx 0{,}2$. В области максимума довольно большие частицы ПТФЭ (размером порядка 10^4 Å) переносятся на стеклянную поверхность. Непосредственно после максимума значение f снижается до 0,06, а на поверхности стекла образуется полимерная пленка толщиной 30—100 Å. Если повторить эксперимент с тем же полимерным образцом, сдвинув стеклянное контртело так, чтобы образец скользил по свежей поверхности, то на ней сразу же образуется тонкая пленка, при этом $f = f' = 0{,}06$. Наконец, если повернуть полимерный образец на 90°, он будет вести себя как совершенно свежий образец с таким же высоким значением статического коэффициента трения, и в процессе приработки вновь будет наблюдаться отщепление крупных частиц. Данные оптической и электронной микроскопии показывают, что в соответствии с мнением Тейбора с момента отщепления частиц на поверхности стекла начинает формироваться тонкий, сильно ориентированный слой ПТФЭ. В дальнейшем трение определяется величиной силы, необходимой для вытягивания молекул из тела полимерного образца. Перерыв в испытаниях не влияет на этот процесс. Однако после изменения направления движения на 90° он прекращается, и его надо инициировать заново.

Износ

Износ, поломки и старение — это основные причины, по которым любые предметы утрачивают свою полезность. Износ обычно определяют как удаление материала с твердой поверхности в результате механических воздействий [16]. Количество материала, утраченного поверхностью, как правило, очень мало, и его с трудом удается замерить. Однако при воздействии высоких давлений и скоростей его оказывается достаточно для того, чтобы полностью нарушить нормальную работу механизма.

Известны четыре основных типа процессов износа, часто встречающихся одновременно. *Адгезионный износ* возникает как следствие образования больших сил адгезии в точках фактического контакта. При относительном движении поверхностей прилипшие (приваренные) частицы одной поверхности отделяются от нее и либо остаются приваренными к поверхности контртела, на которой их удерживают силы адгезии, либо отскакивают и могут в дальнейшем прилипать к исходной поверхности или образовывать продукты износа.

Приведенный выше анализ адгезии и сухого трения показывает, что адгезионный износ в значительной мере определяется площадью фактического контакта и величиной кинематического коэффициента трения. По данным Рабиновича и Шутера [7], адгезионный износ твердых контртел, отношение твердости которых равно R, пропорционален R^{-2}. Именно по этой причине на поверхности металлического контртела формируется полимерная пленка, появление кото-

рой сопровождается увеличением коэффициента трения. Интересно, что даже мягкие полимеры с невысокой адгезией, имеющие малое поверхностное натяжение Γ_c, способны отдирать довольно крупные куски с поверхности таких металлов, как низкоуглеродистая сталь [17]. Значимость этого факта для конструкторов полимерного оборудования очевидна: износ поверхности корпуса экструдера и гребней винтовой нарезки, оказывается, связан не только с трением металла по металлу.

Абразивный износ возможен в тех случаях, когда более твердая поверхность скользит по более мягкой и «пропахивает» на ней канавки. Частицы с твердой поверхностью, попавшие между двумя мягкими поверхностями, могут также вызвать износ такого рода. Материал, удаленный с более мягкой поверхности, обычно образует продукты износа. Абразивный износ, по-видимому, возникает в том случае, когда по хорошо «затертой» полимером поверхности скользят свежие гранулы полимера. Именно такой характер имеет износ стенок корпуса экструдера в зоне питания. Можно избежать абразивного износа, отполировав металлическую поверхность и исключив попадание твердых частиц.

Причиной абразивного износа может послужить адгезионный износ, сопровождающийся образованием шероховатой поверхности и накоплением продуктов износа. Это особенно опасно, если твердость продуктов износа может повышаться в результате окисления.

Коррозионный износ возникает в том случае, когда поверхности скользят друг по другу в агрессивной среде. Адгезионный и абразивный износ непрерывно создают новые поверхности. Вследствие этого коррозионный процесс проникает в каждое из трущихся тел все глубже и глубже. К счастью, полимеры — это преимущественно инертные вещества, которые хорошо сопротивляются коррозии, и, поскольку их абразивное и адгезионное воздействие на твердые металлы невелико, они также и не вызывают активного коррозионного износа металлов. Заметным исключением является ПВХ, который, будучи недостаточно стабилизированным, деструктурирует с образованием хлористого водорода, являющегося сильным коррозионным агентом.

Усталостный поверхностный износ наблюдается вследствие воздействия циклической нагрузки, возникающей, например, при качении цилиндра или шара или при циклическом воздействии давления.

Теоретически идеально упругие твердые тела, не имеющие поверхностных дефектов, не должны подвергаться усталостному износу. Однако в реальных материалах обычно возникают поверхностные и внутренние микротрещины, которые, прорастая, образуют большие сквозные трещины. Известно, что полимеры очень подвержены усталостному износу.

Смазка

Смазками называют материалы, присутствие которых в области контакта между двумя трущимися телами изменяет природу и степень взаимодействия трущихся поверхностей. Так, вводя смазку

между трущимися поверхностями, можно уменьшить коэффициент сухого трения, величину износа и степень взаимной адгезии поверхностей.

Когда скользящие поверхности полностью отделяются друг от друга тонкой пленкой жидкости или газа, имеет место жидкостное трение. В этом случае силы трения подчиняются законам вязкого течения жидкости. Именно такое явление наблюдается в подшипниках жидкостного трения. Закономерности жидкостного трения очень интенсивно изучались со времен классической работы Осборна Рейнольдса, выполненной в 1886 г. [18].

Теоретическое описание жидкостного трения обычно проводится с позиций так называемого «смазочного приближения» * (подробно рассмотренного в разд. 5.4), которое используется для анализа процессов генерирования давления и транспортировки расплавов полимеров.

Широкое использование «смазочного приближения» в теории переработки полимеров объясняется тем, что, хотя абсолютные значения зазоров и конусностей в рабочих органах полимерного оборудования во много раз больше, чем в подшипниках, вязкость расплавов и соответственно силы вязкого сопротивления на несколько десятичных порядков выше, чем у смазочных масел. Отметим, что в оборудовании для переработки полимеров режим жидкостного трения часто реализуется благодаря присутствию расплава полимера. Например, при червячной экструзии слой расплава между гребнем нарезки червяка и внутренней стенкой корпуса играет роль смазки, препятствующей интенсивному износу металлической пары и обеспечивающей возможность практической реализации червячной экструзии.

Граничная смазка характеризуется присутствием очень тонкой пленки смазки — монослоя, покрывающего всю фактическую площадь поверхности контакта или часть ее. *Твердая пленочная смазка*, которая близка к граничной смазке, характеризуется формированием на поверхности контакта сравнительно толстого мягкого слоя.

Правильно оценить уменьшение сил трения или величины износа, вызванное применением граничной или твердой смазки, удается лишь при удачном «моделировании» фактической физической картины в зоне контакта и правильном определении площади фактического контакта, величины смазанных участков поверхности контакта и размера образующихся при износе частиц [19]. Смачивающее воздействие октадецилового (стеарилового) спирта на трущиеся медные поверхности иллюстрируется рис. 4.5. Стеариловый спирт плавится при температуре 59,6 °С и кипит при 210,5 °С. Первый скачок коэффициента трения и возрастания износа наблюдается вблизи температуры плавления смазки, при которой твердая смазка превращается в граничную жидкую смазку и площадь контакта металла с металлом, равная нулю при более низкой температуре,

* В отечественной литературе известно под названием обобщенного уравнения Рейнольдса. — *Прим. ред.*

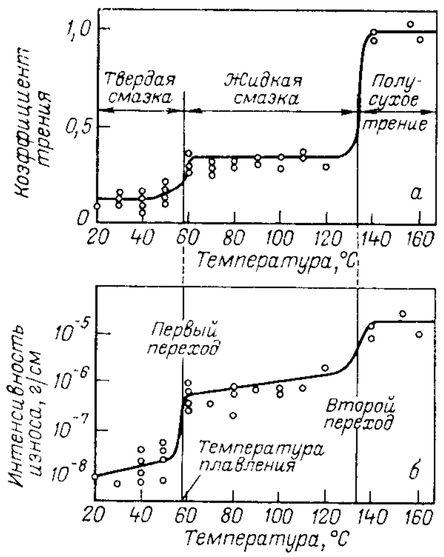


Рис. 4.5. Влияние смазки на температурную зависимость коэффициента трения (*а*) и износа трущихся тел — медь по меди (*б*). Нормальная сила — 20 Н; скорость скольжения 0,01 см/с; смазка — стеариловый спирт.

принимает характерное для системы значение. Второе резкое увеличение силы трения происходит при температуре, далекой от температуры кипения. Новые значения коэффициента трения и интенсивности износа соответствуют режиму сухого трения металла по металлу. Следовательно, при этой температуре смазка уже не удерживается на металлической поверхности (не смачивает ее). Температура этого второго перехода зависит от твердости металлической поверхности сил поверхностного натяжения на границе раздела металл—смазка.

Увеличение сил поверхностного натяжения и уменьшение твердости сдвигает переход в область более высоких температур. Применение в качестве смазок полярных жидкостей позволяет в случае трения тел с высокой поверхностной энергией, например металлов, существенно расширить температурную область граничной жидкой смазки (жирные кислоты и спирты или жидкости, содержащие большое количество диполей и имеющие гибкие молекулы). Применяемые в качестве смазок вещества должны иметь высокую температуру кипения и обладать высокой стойкостью к окислительной и термодеструкции. Стеариновые кислоты часто применяют в качестве смазывающих добавок к полимерам, имеющим большую вязкость расплава и высокий коэффициент трения, например к ПВХ.

4.4. Трибоэлектричество

Трибоэлектричество связано с переносом электрического заряда и возникает при соприкосновении двух различных материалов, причем этот эффект сильно увеличивается при их трении друг о друга. В процессах переработки полимеров проблема трибоэлектричества возникает на всех стадиях транспортировки полимеров [20]. Частицы пыли притягиваются к отформованным изделиям, инородные частицы попадают в наносимый полимерный слой, полимерная «стружка» прилипает к отливкам, с которых срезаются литники, пленки обвиваются вокруг роликов и прилипают к приводным ремням и направляющим пластинам. Волокно при формовании накапливает заряд, препятствующий его дальнейшей переработке на стадиях вытяжки и прядения. Когда накопленный заряд достигает больших значений, он может разряжаться на близлежащие предметы с образованием искры, вызывая пожары, или «ударять» при прикосновении.

Роль электростатических сил становится очевидной, если принять во внимание, что заряд величиной 30 эВ может удерживать частицы полимера размером 1 мкм.

Рассмотрим два металла — А и В, которые изолированы от окружающей среды. Если привести их в соприкосновение, то между ними возникнет разность потенциалов вследствие того, что электроны проводимости легче переходят от металла А к металлу В, чем наоборот. Если теперь эти два металла разъединить, то они останутся заряженными. Величина электрического потенциала такого контактного заряда обычно составляет от десятых долей В до 2 В [21]. При контакте двух металлов перемещение электронов от одного металла к другому будет продолжаться до тех пор, пока новые значения потенциалов не будут соответствовать энергетическим уровням Ферми. Электроны проводимости занимают эти уровни. Для того чтобы электроны могли покинуть металл, необходимо затратить работу выхода Ф. Работа выхода электрона из металла определяется величиной электрохимического потенциала электронного газа в металле и зависит от температуры. Внутренняя контактная разность потенциалов, возникающая при соприкосновении металлов А и В, равна $\Phi_A - \Phi_B$. Металл А, имеющий меньшую работу выхода, будет терять электроны, приобретая положительный заряд, в то время как металл В зарядится отрицательно. Так, работа выхода электрона для олова составляет 4,5 эВ, для цезия — 1,9 эВ. Результирующая контактная разность потенциалов равна 2,6 В, причем олово заряжено отрицательно.

Явления, происходящие при контакте двух непроводников, изучены гораздо слабее. Полагают, что вначале в формировании заряда принимают участие только поверхностные электроны. Более глубокие слои частично заряжаются по истечении характерного времени, известного под названием «время релаксации заряда». Количество электронов проводимости очень невелико, и на образование и величину заряда оказывает большое влияние продолжительность и характер контакта.

«Трибоэлектрический эффект» при контакте металлов и изоляторов возникает вследствие трения, так как при этом не появляется никаких зарядов (или возникающий заряд пренебрежимо мал). Основной результат трения — это увеличение площади фактического контакта, более частые контакты старых поверхностей и образование новых. В случае металлов нет нужды в изобилии контактов, для изоляторов это необходимо; это и привело к образованию ошибочного мнения о роли трения. Трение — это только условие, а не причина возникновения трибоэлектричества.

Электрический потенциал диэлектриков измерялся методом электризации [22]. Эти данные нужны и полезны, но следует иметь в виду, что они практически невоспроизводимы. По-видимому, чистота поверхности, качество обработки и влажность влияют на величину контактной разности потенциалов сложным образом. Имея это в виду, можно охарактеризовать изоляционные материалы, расположив их в виде трибоэлектрического ряда:

Трибоэлектрический ряд

Отрицательный конец ряда	Орлон
Шерсть	Поливинилхлорид
Найлон	Дайнел (сополимер акрилонитрила и винилхлорида)
Вискоза	Велон (сополимер винилиденхлорида и винилхлорида)
Хлопок	Полиэтилен
Натуральный шелк	Тефлон
Ацетатный шелк	Положительный конец ряда
Поливиниловый спирт	
Дакрон	

При контакте материалов, расположенных в начале ряда, с материалами, расположенными в конце, первые заряжаются положительно. Трибоэлектрические ряды также не всегда воспроизводятся. Таблицы, характеризующие контактный заряд для большого числа материалов, составлены Хендриком [21].

На практике обычно стремятся исключить последствия трибоэлектрического эффекта и избавиться от контактного заряда. Для этого существует ряд практических приемов.

Один из распространенных методов заключается в том, что обоим материалам сообщают «электропроводность». Этого можно достигнуть, вводя в полимер электропроводящие добавки, такие, как технический углерод или этилированные амины. Этим методом пользуются для таких изделий, как топливные трубопроводы, топливные баки, конвейерные ленты, токопроводящие обувные подошвы. В производстве синтетических волокон применяют нанесение тонкого токопроводящего слоя антистатика. Этот способ не столь надежен, как предыдущий, поскольку непрерывность слоя антистатика легко нарушить в процессе обработки или промывки волокна.

Антистатические поверхностные добавки не следует путать с добавками, предотвращающими слипание, которые применяют для того, чтобы избежать слипания полимерных пленок. В качестве таких добавок часто применяют неорганические порошки тонкого помола в концентрации 0,1 % (например, кремний, сода).

Для предотвращения образования статического электричества в процессах переработки применяют также и другие способы, препятствующие накоплению статических зарядов. К ним относится увлажнение воздуха, ионизация атмосферы радиационным методом или коронным разрядом (создание электростатического поля высокого напряжения в воздушном зазоре). Существуют разнообразные системы защиты от статического электричества, включающие обдувание из воздушных пистолетов ионизированным воздухом любых заряженных поверхностей с целью нейтрализации электростатического заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. W. Gibbs*, «Equilibrium of Heterogeneous Substances — Influence of Surfaces of Discontinuity Upon the Equilibrium of Heterogeneous Masses — Theory of Capillarity», The Collected Works of J. W. Gibbs, Vol. 1, Longmans Green, New York, 1931, p. 219.
2. *T. Young*, Phil. Trans. Roy. Soc., **95**, 65 (1805).
3. *E. G. Shafrin and W. A. Zisman*, J. Phys. Chem., **64**, 519 (1960).
4. *E. F. Hare and W. A. Zisman*, J. Phys. Chem., **59**, 335 (1955).
5. *F. P. Bowden and D. Tabor*, Friction and Lubrication of Solids, Oxford University Press, London, 1950.
6. *H. Schonhorn and L. H. Sharpe*, J. Polym. Sci. (A), **3**, 3087, (1965).
7. *Д. М. Мак-Келви*, Переработка полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1965.
8. *M. J. Furey*, Ind. Eng. Chem., **61**, 12—29 (1969).
9. *L. E. Nielsen*, Mechanical Properties of Polymers, Reinhold, New York, 1962, p. 225.
10. *A. S. Lodge and H. G. Howell*, Proc. Phys. Soc. B Band, **67**, (1954).
11. *K. Schneider*, Kunststoffe, **59**, 97—102 (1969).
12. *B. J. Briscoe, C. M. Pooley, and D. Tabor*, in Advances in Polymer Friction and Wear, Vol. 5A, L. H. Lee, ed., Plenum Press, New York, 1975.
13. *H. Chang and R. A. Daane*, Society of Plastics Engineers, 32nd Annual Technical Conference, San Francisco, May 1974, p. 335.
14. *K. Schneider*, «Conveying Mechanism in Feed Sections of an Extruder», Doctoral dissertation, Technischen Hochschule, Aachen, 1968.
15. *R. B. Gregory*, Soc. Plast. Eng. J., **25**, 55—59 (1969).
16. *E. Rabinowicz*, Friction and Wear of Materials, Wiley, New York, 1965, p. 109.
17. *E. Rabinowicz and K. V. Shooter*, Proc. Phys. Soc., **65B**, 671 (1952).
18. *O. Reynolds*, Phil. Trans. Roy. Soc., Pt. 1, **177**, 157 (1886).
19. *E. Rabinowicz and D. Tabor*, Proc. Roy. Soc., **A208**, 455 (1951).
20. *W. W. Levy*, Soc. Plast. Eng. J., **18**, 10 (1962).
21. *C. D. Hendricks*, «Charging Macroscopic Particles», in Electrostatics and Its Applications, A. D. Moore, ed., Wiley, New York, 1973.
22. *D. K. Davies*, Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D.), **2**, 1533 (1969).

Часть II
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Глава 5
ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Прикладная наука о транспортных явлениях рассматривает перенос массы, количества движения и энергии. Она включает в себя те теоретические правила, с помощью которых инженеры решают задачи, связанные с течением жидкостей, теплопереносом и диффузией в многокомпонентных средах. Ниже приводится краткий обзор законов переноса *, поскольку процессы переработки полимеров включают в себя транспортные процессы.

Рассмотрение подчинено единому подходу, заключающемуся в том, что явления переноса обычно возникают одновременно с приложением напряжений в процессах переработки полимеров. Например, как отмечалось в гл. 1, плавление (теплоперенос) и прессование (течение жидкости) часто происходят одновременно. Более того, из-за высокой вязкости полимерных расплавов их течение в перерабатывающих машинах носит неизотермический характер, что приводит к необходимости при решении задач, связанных с этими течениями, учитывать одновременно и теплоперенос. Наконец, на некоторых стадиях переработки, например, таких, которые включают в себя дегазацию или введение определенных добавок, одновременно имеют место все три вида переноса (массы, количества движения и тепла).

Ниже описываются основные соотношения теории переноса — законы сохранения массы, количества движения и энергии, — а также рассматриваются важные для процессов переработки термодинамические свойства полимеров. Вводятся, кроме того, тензоры напряжений и скоростей деформаций. Один из разделов посвящен очень важному для изучения процессов переработки полимеров методу смазочной аппроксимации.

5.1. Уравнения сохранения

Поскольку перенос массы, количества движения и энергии происходит из одной части среды в другую, важно правильно проследить пути их количественного изменения. Это можно сделать с помощью «уравнений баланса», которые представляют собой математическую запись физических законов сохранения массы, количества движения и энергии. Уравнения баланса — универсальные физические законы, одинаково приложимые ко всем средам: твердым и жидким, неподвижным и движущимся. Эти уравнения могут быть сформулированы как для любого выделенного макроскопического объема (например, для объема экструдера), так и в дифференциальной (пространственной) форме для каждой точки среды. В последнем случае баланс массы, количества движения и энергии сохраняется во всем пространстве, а их интенсивности — плотность, удельное количество движения и удельная энергия — изменяются.

В уравнениях баланса среда считается сплошной (континуумом), и ее молекулярная природа игнорируется. Иначе говоря, предполагается, что математические точки, по которым устанавливается уравнение баланса, «достаточно велики», чтобы характеризовать объемные свойства, усредненные по большому числу молекул, так что между этими точками нет разрывов. Кроме того, предполагается, что среда локально равновесна. Это значит, что, хотя процессы переноса могут быть быстрыми и необратимыми (диссипативными) и, таким образом, далекими от термодинамического равновесия, гипотеза локального равновесия предполагает, что локально, на молекулярном уровне равновесие устанавливается очень быстро [5].

Уравнение неразрывности

Простейшее из уравнений баланса — уравнение неразрывности, выражающее закон сохранения массы. Рассмотрим область пространства, например, в декартовых координатах x, y, z (или x_1, x_2, x_3), а короче x_i, где $i = 1, 2, 3$), через которую со скоростью $v(x_i, t)$ протекает однородная жидкость плотностью $\rho(x_i, t)$. Принцип сохранения массы в фиксированном объеме пространства $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ (рис. 5.1) может быть записан в виде:

$$\left\{\begin{matrix}\text{Скорость накопления}\\ \text{массы в } \Delta V\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Скорость подвода}\\ \text{массы в } \Delta V\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}\text{Скорость отвода}\\ \text{массы из } \Delta V\end{matrix}\right\} \qquad (5.1\text{-}1)$$

Если плотность внутри объема ρ, то скорость накопления массы равна $\Delta V \partial\rho/\partial t$. Это выражение равно алгебраической сумме потоков массы (ρv_i), входящих и выходящих через шесть граней куба на рис. 5.1. В результате

$$\Delta x\,\Delta y\,\Delta z\,\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Delta y\,\Delta z\,[(\rho v_x)\,|_x - (\rho v_x)_{x+\Delta x}] + \\ + \Delta x \Delta z\,[(\rho v_y)\,|_y - (\rho v_y)\,|_{y+\Delta y}] + \Delta x \Delta y [(\rho v_z)\,|_z - (\rho v_z)\,|_{z+\Delta z}] \qquad (5.1\text{-}2)$$

Каждая скобка в правой части уравнения (5.1-2) представляет собой чистый приток массы через три главные плоскости куба *.

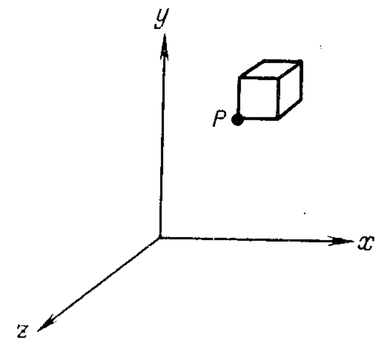


Рис. 5.1. Фиксированный элемент объема в декартовой системе координат, относительно которого рассматривается принцип сохранения массы.

* Детальное описание явлений переноса содержится в работах [1—4].

* Диффузионных потоков через поверхность куба нет, поскольку жидкость однородная.

Разделим обе части уравнения на ΔV; при условии, что размеры куба будут стремиться к нулю, в пределе получим:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left[\frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z)\right] \qquad (5.1\text{-}3)$$

Или после преобразования правой части:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z}\right) = -\rho\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) \qquad (5.1\text{-}4)$$

Оба этих уравнения называются уравнениями неразрывности. Они могут быть записаны в векторной форме *, не связанной ни с какой системой координат:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho \boldsymbol{v}) = -\operatorname{div}(\rho \boldsymbol{v}) \qquad (5.1\text{-}5)$$

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho(\nabla \cdot \boldsymbol{v}) = -\rho \operatorname{div}(\boldsymbol{v}) \qquad (5.1\text{-}6)$$

В этих уравнениях символом ∇ (набла) обозначен дифференциальный оператор **, который в прямоугольной системе координат *** имеет вид:

$$\nabla = \boldsymbol{\delta}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \boldsymbol{\delta}_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \boldsymbol{\delta}_3 \frac{\partial}{\partial x_3} \qquad (5.1\text{-}7)$$

где $\boldsymbol{\delta}_i$ — единичные векторы.

«Субстанциональная производная» D/Dt определяется следующим образом:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla \qquad (5.1\text{-}8)$$

Она представляет собой изменение во времени переменных, измеряемых наблюдателем, движущимся вместе со средой. С другой стороны, уравнение (5.1-5) представляет собой математическую запись принципа сохранения массы с точки зрения неподвижного наблюдателя. Производная $\partial/\partial t$ описывает изменения, происходящие в некоторой фиксированной точке пространства (такой способ изучения движения называют эйлеровым). Уравнение (5.1-6) описывает тот же принцип сохранения способом Лагранжа: наблюдатель производит измерения, двигаясь вместе с частицей жидкости.

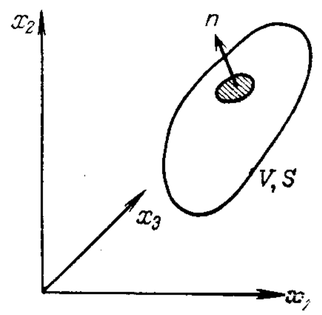
---

* Предполагается, что читатель знаком с векторными обозначениями, поэтому нигде, кроме подстрочных примечаний, в книге векторные операции не обсуждаются. По этому вопросу имеется обширная литература (см., например, [1а, 6, 7а]). В последующих разделах будут приведены уравнения баланса в различных координатных системах, этого достаточно для чтения книги.

** Напомним, что применение оператора ∇ к скаляру есть «градиент» скаляра, например ∇P (вектор). Действие оператора ∇ на вектор дает либо «дивергенцию», либо «ротор» векторного поля. В (5.1-6) с помощью операции скалярного произведения было получено выражение $\nabla \cdot \boldsymbol{v}$ или $\operatorname{div} \boldsymbol{v}$ (это скаляр). Далее в тексте будет рассмотрен пример векторного произведения ∇ и вектора $\boldsymbol{v}$ — $\nabla \cdot \boldsymbol{v}$ или $\operatorname{curl} \boldsymbol{v}$ (чаще применяется обозначение $\operatorname{rot} \boldsymbol{v}$ — вихрь или ротор векторного поля). Результат такой операции представляет собой вектор.

*** О применении оператора ∇ в криволинейных координатах см. задачу 5.1.

Рис. 5.2. «Контрольный объем», применительно к которому составляются уравнения равновесия.



Ниже приведена запись уравнения (5.1-5) в различных координатных системах:

прямоугольные координаты (x, y, z)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) = 0$$

цилиндрические координаты (r, θ, z)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(\rho r v_r) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}(\rho v_\theta) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) = 0$$

сферические координаты (r, θ, φ)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(\rho r^2 v_r) + \frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\rho v_\theta \sin\theta) + \frac{1}{r \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \Phi}(\rho v_\Phi) = 0$$

Для несжимаемой жидкости $\rho \neq \rho(x_i, t)$, поэтому

$$D\rho/Dt = 0 \text{ и } \nabla \cdot \boldsymbol{v} = 0 \qquad (5.1\text{-}9)$$

Если изменением плотности пренебречь нельзя, то уравнения баланса (включая и уравнение неразрывности) должны быть дополнены уравнением состояния вида $\rho = \rho(T, P)$. Плотность полимеров рассматривается в разд. 5.5.

Другое, более элегантное и не связанное с необходимостью введения координатной системы доказательство уравнений баланса можно провести следующим образом.

Рассмотрим замкнутый объем сплошной среды V, ограниченный поверхностью S (рис. 5.2). Такой замкнутый объем произвольной формы называют контрольным объемом. Ориентация некоторого поверхностного элемента фиксируется единичным вектором внешней нормали $\mathbf{n}$. Уравнения баланса получаются приравниванием полного чистого притока через «замыкающую» поверхность и скорости изменения величины, для которой составляется уравнение, внутри контрольного объема. Так, для изменения массы имеем:

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho \, dV = -\int_S (\mathbf{n}\rho\boldsymbol{v}) \, dS \qquad (5.1\text{-}10)$$

Заметим, что $\rho\boldsymbol{v}$ — поток массы, следовательно, $\mathbf{n} \cdot \rho\boldsymbol{v}$ представляет собой компоненту массового потока в направлении, нормальном к элементу поверхности. Знак минус перед интегралом в правой части показывает, что рост плотности происходит тогда, когда масса втекает в объем ($\mathbf{n} \cdot \rho\boldsymbol{v}$ положительно для течений, направленных

из объема). Уравнение (5.1-10) можно преобразовать с помощью теоремы о дивергенции Гаусса * к виду:

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho\, dV = -\int_V (\nabla\cdot\rho\boldsymbol{v})\, dV \qquad (5.1\text{-}11)$$

Поскольку контрольный объем фиксирован в пространстве, полная производная по времени равна частной производной, и так как по определению объем не изменяется во времени, то

$$\frac{\partial\left(\int_V \rho\, dV\right)}{\partial t} = \int_V (\partial\rho/\partial t)\, dV$$

и (5.1-11) можно записать так:

$$\int_V \left[\frac{\partial\rho}{\partial t} + (\nabla\cdot\rho\boldsymbol{v})\right] dV = 0 \qquad (5.1\text{-}12)$$

Уравнение построено для произвольного объема, поэтому интеграл можно опустить. В результате получаем уравнение неразрывности (5.1-5):

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + (\nabla\cdot\rho\boldsymbol{v}) = 0$$

Уравнение движения

Возвращаясь к уравнению сохранения количества движения, рассмотрим снова контрольный объем **. Заметим прежде всего, что количество движения — вектор, определяемый тремя независимыми координатами, и, следовательно, уравнение движения — векторное уравнение, имеющее три компоненты. Количество движения может передаваться через поверхность, ограничивающую контрольный объем, двумя способами — конвекцией или проводимостью. В первом случае рассматривается объем жидкости, протекающей через поверхность, и поток количества движения (т. е. количество движения на единицу поверхности в единицу времени), равный $\rho\boldsymbol{vv}$. Другой механизм, с помощью которого количество движения переносится из некоторого элемента объема или вносится в него, связан с межмолекулярными силами, действующими с обеих сторон, ограничивающей элемент поверхности S.

Поток количества движения, связанный с этим механизмом, описывается тензором напряжений $\boldsymbol{\pi}$. В случае, когда тензор напряжений интерпретируется как поток количества движения, каждая его компонента π_{ij} представляет собой действие составляющей потока j в направлении i. Как будет показано в Примере 5.1, такое

* Согласно теореме о дивергенции Гаусса для произвольного объема V, ограниченного поверхностью S, и непрерывного векторного поля $\mathbf{A}$

$$\int_V (\nabla\cdot\mathbf{A})\, dV = \int_S (\mathbf{n}\cdot\mathbf{A})\, dS$$

** Подробно построение уравнения движения в прямоугольных координатах для дифференциального элемента объема приведено в работе [1].

определение $\boldsymbol{\pi}$ позволяет согласовать перенос количества движения с другими транспортными явлениями.

Скорость накопления количества движения в контрольном объеме V равна сумме чистого притока этой величины за счет конвекции и массопереноса и импульса массовых сил, действующих на весь объем жидкости таких, как сила тяжести $\mathbf{g}$:

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho\boldsymbol{v}\, dV = -\int_S (\mathbf{n}\cdot\rho\boldsymbol{vv})\, dS - \int_S (\mathbf{n}\boldsymbol{\pi})\, dS + \int_V \rho\mathbf{g}\, dV \qquad (5.1\text{-}13)$$

Повторяя те же рассуждения, что и выше, и используя теорему о дивергенции Гаусса, получаем уравнение движения, называемое также уравнением Коши [3]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho\boldsymbol{v} = -[\nabla\cdot\rho\boldsymbol{vv}] - [\nabla\cdot\boldsymbol{\pi}] + \rho\mathbf{g} \qquad (5.1\text{-}14)$$

Вводя субстанциональную производную и используя уравнение неразрывности, (5.1-14) можно записать так:

$$\rho\frac{D\boldsymbol{v}}{Dt} = -[\nabla\cdot\boldsymbol{\pi}] + \rho\mathbf{g} \qquad (5.1\text{-}15)$$

Тензор напряжений принято делить на две части:

$$\boldsymbol{\pi} = P\boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\tau} \qquad (5.1\text{-}16)$$

Здесь $\boldsymbol{\tau}$ динамический или тензор-девиатор напряжений; P — скаляр, называемый «давлением», а $\boldsymbol{\delta}$ — единичный (тождественный) тензор, равный

$$\boldsymbol{\delta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (5.1\text{-}17)$$

В компонентной форме уравнение (5.1-16) имеет вид:

$$\tau_{ij} = P\delta_{ij} + \tau_{ij}$$

где $\delta_{ij} = 1$ для $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$ для $i \neq j$.

По определению тензор $\boldsymbol{\pi}$ называют полным тензором напряжений, а $\boldsymbol{\tau}$ — просто тензором напряжений. Ясно, что $\pi_{ij} = \tau_{ij}$ $(i \neq j)$, а $\pi_{ii} = P + \tau_{ii}$, и изотропное «давление» P входит в качестве составляющей в полные нормальные напряжения. Когда течения нет, в состоянии равновесия, P представляет собой термодинамическое давление, которое для чистой жидкости зависит от плотности и температуры: $P = P(\rho, T)$. При таком определении P возникают две трудности. Первая состоит в том, что при течении жидкость находится в неравновесном состоянии, и неясно, является ли давление, измеряемое при этом, тем же давлением, что термодинамическое. Вторая трудность связана с допущением о несжимаемости жидкости (это допущение часто применяется при решении задач, связанных с переработкой полимеров). В этом случае значение P определено только с точностью до произвольной постоянной. Это, однако, не вносит затруднений в решение задач, поскольку необходимо знать не само давление, а только его градиент.

Подставляя (5.1-16) в (5.1-14) и (5.1-15), получим соответственно:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \boldsymbol{v}) = -[\nabla \cdot \rho \boldsymbol{v}\boldsymbol{v}] - \nabla P + [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g} \tag{5.1-18}$$

$$\rho \frac{D\boldsymbol{v}}{Dt} = -\nabla P + [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g} \tag{5.1-19}$$

Компоненты уравнения движения в различных координатных системах приведены ниже:

прямоугольные координаты (x, y, z)

$$\rho\left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_x}{\partial z}\right) = -\frac{\partial P}{\partial x} - \left(\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z}\right) + \rho g_x$$

$$\rho\left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_y}{\partial z}\right) = -\frac{\partial P}{\partial y} - \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z}\right) + \rho g_y$$

$$\rho\left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right) = -\frac{\partial P}{\partial z} - \left(\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z}\right) + \rho g_z$$

цилиндрические координаты (r, θ, z)

$$\rho\left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z\frac{\partial v_r}{\partial z}\right) =$$

$$= -\frac{\partial P}{\partial r} + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rr}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z}\right) + \rho g_r$$

$$\rho\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z\frac{\partial v_\theta}{\partial z}\right) =$$

$$= -\frac{1}{r}\frac{\partial P}{\partial \theta} + \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\theta}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z}\right) + \rho g_\theta$$

$$\rho\left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right) =$$

$$= -\frac{\partial P}{\partial z} + \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rz}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z}\right) + \rho g_z$$

сферические координаты (r, θ, φ)

$$\rho\left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{v_\Phi}{r\sin\theta}\frac{\partial v_r}{\partial \Phi} - \frac{v_\theta^2 + v_\Phi^2}{r}\right) =$$

$$= -\frac{\partial P}{\partial r} - \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{rr}) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\tau_{r\theta}\sin\theta) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial \tau_{r\Phi}}{\partial \Phi} - \frac{\tau_{\theta\theta} + \tau_{\Phi\Phi}}{r}\right) + \rho g_r$$

$$\rho\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_\Phi}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial \Phi} + \frac{v_r v_\theta}{r} - \frac{v_\Phi^2\operatorname{ctg}\theta}{r}\right) =$$

$$= -\frac{1}{r}\frac{\partial P}{\partial \theta} - \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\theta}) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\tau_{\theta\theta}\sin\theta) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial \tau_{\theta\Phi}}{\partial \Phi} + \frac{\tau_{r\theta}}{r} - \frac{\operatorname{ctg}\theta}{r}\tau_{\Phi\Phi}\right) + \rho g_\theta$$

$$\rho\left(\frac{\partial v_\Phi}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_\Phi}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\Phi}{\partial \theta} + \frac{v_\Phi}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\Phi}{\partial \Phi} + \frac{v_\Phi v_r}{r} + \frac{v_\theta v_\Phi}{r}\operatorname{ctg}\theta\right) =$$

$$= -\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial P}{\partial \Phi} - \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\Phi}) + \frac{1}{r}\frac{\partial \tau_{\theta\Phi}}{\partial \theta} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial \tau_{\Phi\Phi}}{\partial \Phi} + \right.$$

$$\left. + \frac{\tau_{r\Phi}}{r} + \frac{2\operatorname{ctg}\theta}{r}\tau_{\theta\Phi}\right) + \rho g_\Phi$$

Уравнение (5.1-15) имеет форму второго закона Ньютона. Оно показывает, что скорость изменения количества движения системы равна сумме сил, действующих на нее. Таким образом, $-[\nabla \cdot \boldsymbol{\pi}]$ представляет собой чистую силу, действующую на жидкий элемент со стороны окружающей жидкости.

Тензор напряжений

Рассмотрим точку сплошной среды P, расположенную на произвольной элементарной поверхности $\Delta \boldsymbol{S}$, определяемой нормалью $\mathbf{n}$ (рис. 5.3). Пусть $\Delta \mathbf{f}_i$ — результирующая сила, с которой материал действует через поверхность на среду, расположенную с положительной стороны поверхности. Средняя сила на единицу площади равна $\Delta \mathbf{f}_i / \Delta \boldsymbol{S}$. Ее величина имеет ненулевой предел, когда $\Delta \boldsymbol{S}$ стягивается в точку P (принцип Коши). Этот предел называется вектором напряжений или вектором сопротивления $\mathbf{T}$. Но $\mathbf{T}$ зависит от ориентации площадки элемента поверхности, т. е. от направления нормального вектора $\mathbf{n}$. Таким образом, может показаться, что существует бесконечное количество независимых способов описания напряженного состояния в точке P. Оказывается, однако, что оно полностью определяется, если задать компоненты векторов напряжений на трех произвольных взаимно перпендикулярных площадках, проходящих через точку P, т. е. для полного описания напряженного состояния необходимо знать девять компонент — по три для каждого вектора. Каждую компоненту можно описать двумя индексами: i и j. Первый

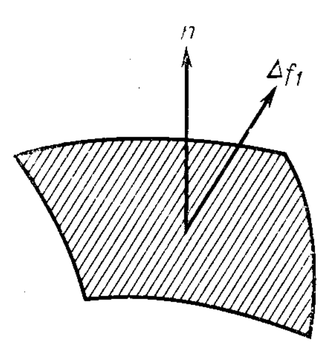


Рис. 5.3. Произвольная поверхность, используемая для определения вектора напряжений.

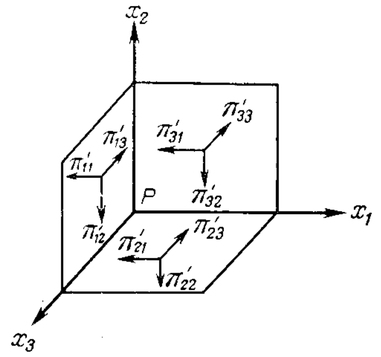


Рис. 5.4. Девять компонент тензора напряжений в декартовой системе координат. В пределе куб стягивается в точку P.

индекс указывает ориентацию площадки, второй — направление действия силы.

На рис. 5.4 изображены три компоненты для трех плоскостей декартовых координат. Девять компонент векторов напряжения образуют декартов * тензор второго порядка — тензор напряжений ** $\boldsymbol{\pi}'$. Более того, некоторые аргументы, основанные на принципах механики, экспериментальные наблюдения, а также молекулярные теории приводят к заключению, что тензор напряжений $\boldsymbol{\pi}'$ симметричен ***:

$$\pi'_{ij} = \pi'_{ji} \tag{5.1-20}$$

Таким образом, для полного описания напряженного состояния в точке P необходимо знать только шесть независимых компонент тензора напряжений. Компоненты вида π'_{ii} называют нормальными напряжениями, компоненты вида π'_{ij} $(i \neq j)$ — напряжениями сдвига.

Если рассматривать действие среды, расположенной с положительной стороны поверхности (т. е. со стороны, куда направлена нормаль к поверхности), на материал, расположенный с отрицательной стороны, то компоненты напряжений положительны, когда их направление совпадает с направлением координатных полей и они действуют на плоскости, нормальные векторы к которым положительны относительно координатных осей. Компоненты π'_{ij} положительны также, когда оба направления отрицательны, и отрицательны, когда какое-нибудь одно из направлений отрицательно. При таком соглашении о знаках, в основном применяемом в механике сплошных сред и ее практических приложениях, растягивающие напряжения положительны, а сжимающие — отрицательны (см. рис. 5.4, где все напряжения положительны, поскольку принято, что внешняя часть куба действует на его внутреннюю область).

К сожалению, такое соглашение о знаках противоположно тому, которое следует из анализа процессов переноса количества движения, и $\boldsymbol{\pi}'^{\mathrm{T}} = -\boldsymbol{\pi}$ (где символом «т» обозначена операция транспонирования) ****. Как отмечают Берд и др. [7б], вектор $\boldsymbol{\pi}_{\mathbf{n}} = \mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\pi}$, действующий на поверхность dS ориентации $\mathbf{n}$, соответствует силе $\boldsymbol{\pi}_{\mathbf{n}} dS$, с которой отрицательная часть среды действует на положительную. По третьему закону Ньютона силы, с которыми действуют части

---

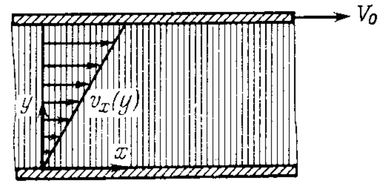
* Конечно, напряженное состояние в точке не зависит от выбора системы координат, следовательно, и тензор как некий оператор, описывающий напряженное состояние, от вектора координат не зависит. Однако компоненты его меняются при изменении системы координат. Употребляя слово «декартов», автор просто подчеркивает, что координаты тензора записаны в некоторой фиксированной декартовой системе. — *Прим. пер.*

** Тензор $\boldsymbol{\pi}'$ и введенный выше $\boldsymbol{\pi}$ различны, так как они определены в базисах, имеющих разную ориентацию. Этот вопрос будет обсуждаться ниже.

*** Тензор напряжений симметричен только для сред, в которых отсутствуют диффузия, химические реакции и т. д. В случае рассматриваемых в книге «чистых» жидкостей симметрия тензора напряжений следует из закона сохранения момента количества движения. — *Прим. пер.*

**** $\pi^{\mathrm{T}}_{ij} = \pi_{ji}$. — *Прим. пер.*

Рис. 5.5. Схема течения между двумя параллельными плоскостями, одна из которых неподвижна; показан профиль скоростей.



материала, разделенные поверхностью S, равны и противоположны по знаку, следовательно, в этом случае растягивающие напряжения отрицательны.

В этой книге принято соглашение о направлении действия сил, следующее из анализа переноса количества движения, использованное ранее Бердом с соавторами [1]. Как уже отмечалось во вводных замечаниях к этой главе, при переработке полимеров одновременно происходит теплоперенос, перенос количества движения, а иногда и массоперенос. Как будет показано ниже, такое соглашение о знаках соответствует физической симметрии различных транспортных явлений.

Пример 5.1. Аналогия трех явлений переноса

Рассмотрим вязкую жидкость, заключенную между двумя параллельными пластинками, верхняя из которых смещается (рис. 5.5). Поскольку существуют силы межмолекулярного взаимодействия, начнет двигаться слой жидкости, примыкающий к верхней пластинке. Эти же силы приведут к тому, что этот слой будет передавать количество движения слою под ним и т. д. Поскольку момент количества движения направлен вдоль оси x и передается сверху вниз по отношению к используемой системе координат, поток количества движения отрицателен и в данном случае это не что иное, как напряжение сдвига.

Отрицательный поток количества движения порождает положительный градиент скорости (см. рис. 5.5).

Линейная зависимость между этими двумя потоками определяет важный класс жидкостей, называемых ньютоновскими. В случае простого сдвига закон вязкости Ньютона имеет вид:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \tag{5.1-21}$$

где μ — вязкость.

Знак минус в этом уравнении введен, поскольку направление потока количества движения отрицательно.

Аналогично в случае однонаправленного теплопереноса соотношение между положительным тепловым потоком и отрицательным градиентом температуры записывается с помощью закона Фурье:

$$q_y = -k \frac{dT}{dy} \tag{5.1-22}$$

где k — коэффициент теплопроводности.

Закон Фика для диффузии в одном направлении связывает положительный поток частиц А с отрицательно направленным градиентом концентрации (постоянная плотность и малая концентрация частиц):

$$j_{Ay} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dy} \tag{5.1-23}$$

где D_{AB} — коэффициент диффузии.

Таким образом, все три процесса переноса имеют одну и ту же направленность.

Тензор скоростей деформаций

Как было отмечено ранее, тензор напряжений $\boldsymbol{\tau}$ (девиатор) зависит от скорости течения жидкости. Кинематическое соотношение, характеризующее скорость жидкости, — это градиент скорости dv_i/dx_j.

В Примере 5.1 показано, что в случае простого сдвига между параллельными плоскостями ньютоновской жидкости единственная ненулевая компонента тензора напряжений τ_{yx} пропорциональна ненулевой компоненте градиента скорости dv_x/dy. В общем случае течения, однако, возможно более чем одно ненулевое направление градиента скорости. Каждая из трех компонент скорости может изменяться в трех координатных направлениях, что дает девять возможных компонент градиента. Таким образом, можно ввести тензор градиентов скорости $\nabla\boldsymbol{v}$ (диадное произведение ∇ и $\boldsymbol{v}$), который в декартовых координатах записывается в виде:

$$\nabla\boldsymbol{v} = \begin{pmatrix} \partial v_1/\partial x_1 & \partial v_2/\partial x_1 & \partial v_3/\partial x_1 \\ \partial v_1/\partial x_2 & \partial v_2/\partial x_2 & \partial v_3/\partial x_2 \\ \partial v_1/\partial x_3 & \partial v_2/\partial x_3 & \partial v_3/\partial x_3 \end{pmatrix} \tag{5.1-24}$$

Движение жидкости представляет собой одновременное перемещение и вращение. Такие движения можно разделить, представив тензор градиентов деформаций в виде двух частей:

$$\nabla\boldsymbol{v} = \frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \boldsymbol{\omega}) \tag{5.1-25}$$

Здесь $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ и $\boldsymbol{\omega}$ — тензор скоростей деформаций и вращательный тензор соответственно, определяемые как

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \nabla\boldsymbol{v} + (\nabla\boldsymbol{v})^{\mathrm{T}} \tag{5.1-26}$$

$$\boldsymbol{\omega} = \nabla\boldsymbol{v} - (\nabla\boldsymbol{v})^{\mathrm{T}} \tag{5.1-27}$$

где $(\nabla\boldsymbol{v})^{\mathrm{T}}$ — тензор, транспонированный * из $\nabla\boldsymbol{v}$.

Для случая движения жидкости между параллельными пластинками $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ превращается в

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dot{\gamma} \tag{5.1-28}$$

Здесь $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, которая представляет собой скаляр и связана со вторым инвариантом ** тензора $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ следующим образом:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}})} \tag{5.1-29}$$

В случае простого сдвигового течения скорость сдвига, конечно, равна единственной ненулевой компоненте тензора градиентов скорости, которая может быть вычислена следующим образом:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_x}{dy} = \frac{d}{dy}\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dy}\right) = \frac{d\gamma}{dt} \tag{5.1-30}$$

где γ — полная сдвиговая деформация.

---

* $(\nabla\boldsymbol{v})^{\mathrm{T}}$ имеет те же самые компоненты, что и $\nabla\boldsymbol{v}$, но с переставленными индексами (столбцы и строки переставлены).

** Второй инвариант $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ имеет вид: $\mathrm{II}_{\dot{\boldsymbol{\gamma}}} = \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} = \Sigma_i \Sigma_j \dot{\gamma}_{ij}\dot{\gamma}_{ji}$.

Ньютоновская жидкость

Уравнения состояния связывают тензор напряжений и тензор скоростей деформаций. Для ньютоновской жидкости при произвольном течении закон вязкости Ньютона представляется в виде:

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \left(\frac{2}{3}\mu - k\right)(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\,\boldsymbol{\delta} \tag{5.1-31}$$

где k — объемная вязкость.

Для несжимаемых жидкостей (и полимеров, которые обычно считают несжимаемыми) $\nabla\boldsymbol{v} = 0$, и уравнение (5.1-31) принимает вид

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu\dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{5.1-32}$$

Ниже приведены компоненты тензора напряжений $\boldsymbol{\tau} = -\mu \times \left[\dot{\boldsymbol{\gamma}} - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\,\boldsymbol{\delta}\right]$ в различных системах координат:

прямоугольные координаты (x, y, z)

$$\tau_{xx} = -\mu\left[2\frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right]; \qquad \tau_{yy} = -\mu\left[2\frac{\partial v_y}{\partial y} - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right]$$

$$\tau_{zz} = -\mu\left[2\frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right]; \qquad \tau_{xy} = \tau_{yx} = -\mu\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right)$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = -\mu\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right); \qquad \tau_{zx} = \tau_{xz} = -\mu\left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z}\right)$$

$$(\nabla\cdot\boldsymbol{v}) = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}$$

цилиндрические координаты (r, θ, z)

$$\tau_{rr} = -\mu\left[2\frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right]; \qquad \tau_{\theta\theta} = -\mu\left[2\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta} + \frac{v_r}{r}\right) - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right]$$

$$\tau_{zz} = -\mu\left[2\frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right]; \qquad \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = -\mu\left[r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\theta}{r}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta}\right]$$

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = -\mu\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial v_z}{\partial\theta}\right); \qquad \tau_{zr} = \tau_{rz} = -\mu\left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z}\right)$$

$$(\nabla\cdot\boldsymbol{v}) = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r) + \frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z}$$

сферические координаты (r, θ, φ)

$$\tau_{rr} = -\mu\left[2\frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right]; \qquad \tau_{\theta\theta} = -\mu\left[2\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta} + \frac{v_r}{r}\right) - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right]$$

$$\tau_{\Phi\Phi} = -\mu\left[2\left(\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\Phi}{\partial\Phi} + \frac{v_r}{r} + \frac{v_\theta\,\mathrm{ctg}\,\theta}{r}\right) - \frac{2}{3}(\nabla\cdot\boldsymbol{v})\right]$$

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = -\mu\left[r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\theta}{r}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta}\right]$$

$$\tau_{\theta\Phi} = \tau_{\Phi\theta} = -\mu\left[\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{v_\Phi}{\sin\theta}\right) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial\Phi}\right]$$

$$\tau_{\Phi r} = \tau_{r\Phi} = -\mu\left[\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_r}{\partial\Phi} + r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\Phi}{r}\right)\right]$$

$$(\nabla\cdot\boldsymbol{v}) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 v_r) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(v_\theta\sin\theta) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\Phi}{\partial\Phi}$$

Хотя полимеры представляют собой неньютоновские жидкости (т. е. они не подчиняются соотношениям, приведенным выше), многие задачи полимерной технологии в первом приближении решаются в рамках закона Ньютона, поскольку: а) такие решения дают простые результаты, позволяющие достаточно глубоко качественно представить задачу; б) они позволяют быстро дать количественную оценку решения и в) часто довольно трудно получить решение, применяя более сложные уравнения. Тем не менее полимерную технологию можно глубоко понять только, если учитывать неньютоновский характер течения полимерных расплавов. Основу реологии как раз и составляет наука о неньютоновских определяющих уравнениях. Этот вопрос подробно рассмотрен в гл. 6.

Подстановка (5.1-32) с учетом постоянной вязкости и постоянной плотности в уравнение движения (5.1-19) дает *:

$$\rho\frac{D\boldsymbol{v}}{Dt} = -\nabla P + \mu\nabla^2\boldsymbol{v} + \rho\mathbf{g} \qquad (5.1\text{-}33)$$

Выражение (5.1-33) представляет собой хорошо известное уравнение Навье — Стокса. Символ ∇^2, называемый лапласианом, определяется как $\nabla^2 = \nabla\cdot\nabla$. Ниже представлены компоненты уравнения Навье—Стокса в различных координатных системах:

прямоугольные координаты (x, y, z)

$$\rho\left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_x}{\partial z}\right) =$$
$$= -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}\right) + \rho g_x$$
$$\rho\left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_y}{\partial z}\right) =$$
$$= -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu\left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2}\right) + \rho g_y$$
$$\rho\left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right) =$$
$$= -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu\left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\right) + \rho g_z$$

цилиндрические координаты (r, θ, z)

$$\rho\left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z\frac{\partial v_r}{\partial z}\right) =$$
$$= -\frac{\partial P}{\partial r} + \mu\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r)\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_r}{\partial\theta^2} - \frac{2}{r^2}\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}\right] + \rho g_r$$

* $-\nabla\cdot\boldsymbol{\tau} = \mu\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \mu\nabla[\nabla\boldsymbol{v} + (\nabla\boldsymbol{v})^{\mathrm{T}}] = \mu[\nabla^2\boldsymbol{v} + \nabla\cdot(\nabla\boldsymbol{v})^{\mathrm{T}}] = \mu[\nabla^2\boldsymbol{v} + \nabla(\nabla\boldsymbol{v})] = \mu\nabla^2\boldsymbol{v}$.

$$\rho\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z\frac{\partial v_\theta}{\partial z}\right) =$$
$$= -\frac{1}{r}\frac{\partial P}{\partial\theta} + \mu\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_\theta)\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial\theta^2} + \frac{2}{r^2}\frac{\partial v_r}{\partial\theta} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2}\right] + \rho g_\theta$$
$$\rho\left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_z}{\partial\theta} + v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right) =$$
$$= -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_z}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_z}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\right] + \rho g_z$$

сферические координаты (r, θ, φ) *

$$\rho\left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta} + \frac{v_\Phi}{r\sin\theta}\frac{\partial v_r}{\partial\Phi} - \frac{v_\theta^2 + v_\Phi^2}{r}\right) =$$
$$= -\frac{\partial P}{\partial r} + \mu\left(\nabla^2 v_r - \frac{2}{r^2}v_r - \frac{2}{r^2}\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta} - \frac{2}{r^2}v_\theta\operatorname{ctg}\theta - \frac{2}{r^2\sin\theta}\frac{\partial v_\Phi}{\partial\Phi}\right) + \rho g_r$$
$$\rho\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta} + \frac{v_\Phi}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial\Phi} + \frac{v_r v_\theta}{r} - \frac{v_\Phi^2\operatorname{ctg}\theta}{r}\right) =$$
$$= -\frac{1}{r}\frac{\partial P}{\partial\theta} + \mu\left(\nabla^2 v_\theta + \frac{2}{r^2}\frac{\partial v_r}{\partial\theta} - \frac{v_\theta}{r^2\sin^2\theta} - \frac{2\cos\theta}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial v_\Phi}{\partial\Phi}\right) + \rho g_\theta$$
$$\rho\left(\frac{\partial v_\Phi}{\partial t} + v_r\frac{\partial v_\Phi}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\Phi}{\partial\theta} + \frac{v_\Phi}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\Phi}{\partial\Phi} + \frac{v_\Phi v_r}{r} + \frac{v_\theta v_\Phi}{r}\operatorname{ctg}\theta\right) =$$
$$= -\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial P}{\partial\Phi} + \mu\left(\nabla^2 v_\Phi - \frac{v_\Phi}{r^2\sin^2\theta} + \frac{2}{r^2\sin\theta}\frac{\partial v_r}{\partial\Phi} + \frac{2\cos\theta}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial\Phi}\right) + \rho g_\Phi$$

Уравнение (5.1-33) вместе с уравнением неразрывности, граничными и начальными условиями определяет скорости и давления в ньютоновских жидкостях при изотермических течениях.

Как правило, при переработке полимеров наблюдаются течения ползучести, в которых вязкие силы гораздо больше инерционных. Классическими примерами таких течений являются течения, рассматриваемые в гидродинамической теории смазки, течения Хила—Шоу и обтекание погруженных тел очень вязкими жидкостями. В этом случае уравнение движения имеет следующий вид:

$$\rho\frac{\partial\boldsymbol{v}}{\partial t} = -\nabla P - [\nabla\cdot\boldsymbol{\tau}] + \rho\mathbf{g} \qquad (5.1\text{-}34)$$

Течения ползучести детально рассмотрены Хаппелом и Бреннером в работе [8].

Уравнение энергии

Применяя ту же методику, что и при рассмотрении переноса массы и момента количества движения, можно получить уравнение баланса энергии в терминах скоростей изменения кинетической и потенциальной энергий, умножив каждый член уравнения движения

* $\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\Phi^2}\right)$.

на скорость жидкости $\boldsymbol{v}$. Подставляя последнее уравнение в полученное выше уравнение баланса тепловой энергии, получаем:

$$\rho \frac{DU}{Dt} = -(\nabla \cdot \boldsymbol{q}) - P(\nabla \cdot \boldsymbol{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \boldsymbol{v}) + \dot{S} \qquad (5.1\text{-}35)$$

где U — удельная внутренняя энергия (на единицу массы); $\boldsymbol{q}$ — вектор теплового потока; $\dot{S}$ — поверхностная тепловая энергия.

Член $P(\nabla \cdot \boldsymbol{v})$ представляет собой обратимую скорость роста внутренней энергии на единицу объема при сжатии, а член $(\boldsymbol{\tau} : \nabla \boldsymbol{v})$ — необратимый прирост внутренней энергии на единицу объема вследствие диссипации энергии при вязком течении. В последнем члене вязкость зависит от температуры, поэтому необходимо совместное решение уравнений движения и теплопереноса. Температурная зависимость вязкости может быть важной, а иногда и определяющей при течении полимеров. Тепловой поток можно выразить через градиент температуры, используя обобщенную форму закона Фурье:

$$\boldsymbol{q} = -k\nabla T \qquad (5.1\text{-}36)$$

Если внутреннюю энергию считать постоянной, то в функции температуры и удельного объема она имеет вид $U = U(T, V)$. Если жидкость несжимаема (что соответствует $C_p = C_v$), то уравнение энергии принимает вид:

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = (\nabla \cdot k\nabla T) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \boldsymbol{v}) + \dot{S} \qquad (5.1\text{-}37)$$

Ниже представлено уравнение энергии в форме баланса потоков тепла и количества движения в различных системах координат:

прямоугольные координаты (x, y, z)

$$\rho C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z}\right) = -\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z}\right) -$$

$$- T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) - \left(\tau_{xx}\frac{\partial v_x}{\partial x} + \tau_{yy}\frac{\partial v_y}{\partial y} + \tau_{zz}\frac{\partial v_z}{\partial z}\right) -$$

$$- \left[\tau_{xy}\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right) + \tau_{xz}\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right) + \tau_{yz}\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right)\right]$$

цилиндрические координаты (r, θ, z)

$$\rho C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z}\right) = -\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rq_r) + \frac{1}{r}\frac{\partial q_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial q_z}{\partial z}\right) -$$

$$- T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r) + \frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) -$$

$$- \left[\tau_{rr}\frac{\partial v_r}{\partial r} + \tau_{\theta\theta}\frac{1}{r}\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + v_r\right) + \tau_{zz}\frac{\partial v_z}{\partial z}\right] -$$

$$- \left\{\tau_{r\theta}\left[r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\theta}{r}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta}\right] + \tau_{rz}\left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z}\right) + \tau_{\theta z}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z}\right)\right\}$$

сферические координаты (r, θ, φ)

$$\rho C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial T}{\partial \theta} + \frac{v_\Phi}{r\sin\theta}\frac{\partial T}{\partial \Phi}\right) =$$

$$= -\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 q_r) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(q_\theta \sin\theta) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial q_\Phi}{\partial \Phi}\right] -$$

$$- T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 v_r) - \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(v_\theta \sin\theta) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\Phi}{\partial \Phi}\right) -$$

$$- \left[\tau_{rr}\frac{\partial v_r}{\partial r} + \tau_{\theta\theta}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r}\right) + \tau_{\Phi\Phi}\left(\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\Phi}{\partial \Phi} + \frac{v_r}{r} + \frac{v_\theta \operatorname{ctg}\theta}{r}\right)\right] -$$

$$- \left[\tau_{r\theta}\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r}\right) + \tau_{r\Phi}\left(\frac{\partial v_\Phi}{\partial r} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_r}{\partial \Phi} - \frac{v_\Phi}{r}\right) +\right.$$

$$\left. + \tau_{\theta\Phi}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_\Phi}{\partial \theta} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial \Phi} - \frac{\operatorname{ctg}\theta}{r}v_\Phi\right)\right]$$

Для несжимаемой ньютоновской жидкости при постоянном тепловом потоке уравнение (5.1-37) трансформируется следующим образом:

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = k\nabla^2 T + \frac{1}{2}\mu(\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}) + \dot{S} \qquad (5.1\text{-}38)$$

Ниже приведено уравнение энергии в форме связи параметров переноса в различных системах координат *:

прямоугольные координаты (x, y, z)

$$\rho C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z}\right) = k\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) +$$

$$+ 2\mu\left[\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_y}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)^2\right] + \mu\left[\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right)^2 +\right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right)^2\right]$$

цилиндрические координаты (r, θ, z)

$$\rho C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z}\right) =$$

$$= k\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right] +$$

$$+ 2\mu\left\{\left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right)^2 + \left[\frac{1}{r}\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + v_r\right)\right]^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)^2\right\} +$$

$$+ \mu\left\{\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \theta}\right)^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z}\right)^2 + \left[\frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} + r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\theta}{r}\right)\right]^2\right\}$$

* Для ньютоновской жидкости с постоянными ρ, μ и k $C_v = C_p$.

сферические координаты (r, θ, φ)

$$\rho C_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + \frac{v_\Phi}{r \sin\theta} \frac{\partial T}{\partial \Phi} \right) =$$

$$= k \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \Phi^2} \right] +$$

$$+ 2\mu \left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial v_\Phi}{\partial \Phi} + \frac{v_r}{r} + \frac{v_\theta \operatorname{ctg}\theta}{r} \right)^2 \right] +$$

$$+ \mu \left\{ \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right]^2 + \left[\frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial v_r}{\partial \Phi} + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\Phi}{r} \right) \right]^2 + \right.$$

$$\left. + \left[\frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{v_\Phi}{\sin\theta} \right) + \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \Phi} \right]^2 \right\}$$

Уравнение неразрывности для бинарных смесей

При синтезе полимера из него часто необходимо удалить летучие растворители, непрореагировавший мономер, влагу и примеси.

Кроме того, дегазацию иногда необходимо проводить непосредственно перед формованием изделий, доводя концентрацию летучих в полимере до очень низкого уровня, что гарантирует высокое качество и нетоксичность готовых изделий. При экструзии, например, удаление летучих производят в зоне дегазации, где расплав полимера заполняет цилиндр экструдера только частично, вакуумируя слой расплава, поступающий на внутреннюю поверхность цилиндра. Летучие компоненты диффундируют к границе полимер—газ, переходят в газовую фазу и удаляются через отводной канал. На поверхности полимера концентрация летучих одинакова в газовой фазе и в растворе. Ее величина зависит от парциального давления паров, температуры и взаимодействия полимер—растворитель [10].

Если в бинарной системе с постоянной плотностью компонент A, имеющий низкую концентрацию, диффундирует через другой компонент, уравнение неразрывности для компонента A имеет вид:

$$\frac{Dc_A}{Dt} = \mathscr{D}_{AB} \nabla^2 c_A + \dot{R}_A \qquad (5.1\text{-}39)$$

где коэффициент диффузии $\mathscr{D}_{AB}$ считается постоянным; c_A — мольная концентрация компонента A; $\dot{R}_A$ — мольная скорость образования компонента A в единице объема (например, вследствие химических реакций).

По форме это уравнение совпадает с уравнением (5.1-38) (без вязкой диссипации), поэтому компоненты уравнения (5.1-39) в различных координатных системах также совпадают с приведенными на с. 111.

5.2. Математическое моделирование процессов переработки

Проектирование оборудования, контроль, оптимизация, анализ нарушений режимов и другие инженерные задачи, характерные для промышленных производств, лучше всего решаются путем математического моделирования с целью анализа влияния особенностей конструкции, параметров процесса и свойств сырья на процесс формования.

Как видно из самого названия, математическое моделирование представляет собой имитацию реального перерабатывающего оборудования или процесса формования с помощью математических формул, в которых описание свойств сырья, относительной роли различных физических явлений и геометрии перерабатывающего оборудования всегда имеют приближенный характер. Математическая модель, таким образом, всегда является аппроксимацией реального явления. Чем лучше модель, тем ближе она к реальной действительности. В области переработки полимеров моделируемый процесс представляет собой процесс формования (или его часть), состоящий из ряда сложных, главным образом транспортных физических явлений, происходящих в оборудовании, имеющем также сложную конфигурацию.

Надо отметить, что с этих позиций различные научные теории, количественно описывающие физические явления, представляют собой математические модели природы. Примерами таких теорий являются кинематическая теория газов, кинетическая теория высокоэластичности резин, модель атома Бора, молекулярные теории полимерных растворов и каждое из уравнений переноса, рассмотренное в этой главе. Все они, как и всякая математическая модель, содержат упрощающие предположения. Например, в уравнениях переноса содержится допущение о сплошности среды и, что еще более неточно, необратимые процессы считаются локально равновесными. Важнейшим различием между математическим моделированием природных явлений и математическим описанием технологических процессов являются требуемый уровень точности и, конечно, уровень общности явлений, описываемых в том и другом случаях.

Математические модели процессов переработки могут содержать алгебраические уравнения, системы дифференциальных уравнений в частных производных и всевозможные комбинации различных типов уравнений и математических операций, часто в форме обширных программ для расчета на ЭВМ. Применение быстродействующих вычислительных машин чрезвычайно сильно увеличило возможности математического моделирования, приблизив математические модели к реальным процессам.

Количественное исследование моделей процессов переработки, которые являются объектами моделирования, называют имитацией. Но моделирование и имитация полезны и помимо количественного анализа процесса. Строя модель технологической линии, следует прежде всего ясно представить себе ее составляющие, что часто само по себе полезно. Кроме этого, такие имитации помогают лучше понять процесс, развивают научную и инженерную интуицию.

Используя математические модели, можно разобраться в задачах экстраполяции или масштабного моделирования, выделить влияние отдельных переменных, исследовать чувствительность и устойчивость технологического процесса. Проделать все это для реального физи-

ческого процесса часто трудно, дорого, а иногда и просто невозможно.

Построение математической модели заключается в объединении ряда различных уравнений, являющихся следствиями общих законов, таких, как уравнения баланса, и в подборе соответствующих граничных условий, так, чтобы взаимосвязи между функциями и параметрами модели соответствовали взаимосвязям между функциями и параметрами в реальном процессе. Моделирование комплексных процессов, таких, как процессы полимерной технологии, проводят, расчленяя их на просто определяемые подсистемы. Затем строят математическую модель для каждой подсистемы, вводя соответствующие упрощающие предположения и используя известные общие закономерности. Из этих моделей составляют общую математическую модель процесса и проверяют ее экспериментально. Независимо от того, насколько она сложна, математическая модель будет мало полезна, если не будет в достаточной степени адекватна реальному процессу.

Существует несколько способов классификации математических моделей [11]. В соответствии с природой процесса последний может быть детерминированным или стохастическим. В первом случае каждая переменная или параметр принимают некоторые определенные значения (или ряд значений) в зависимости от заданных условий. В случае стохастического процесса движение неопределенно, конкретное значение любой переменной указать нельзя и известно только ее наиболее вероятное значение. Детерминированными являются модели, основанные на явлениях переноса (исключая случайные ошибки); модель распределения времен пребывания в смесителе — стохастическая.

Математические модели можно также классифицировать по математической основе, на которой они строятся. Так, существуют модели, основанные на явлениях переноса (в этой книге главным образом рассматриваются именно такие модели), эмпирические модели, основанные на экспериментально наблюдаемых зависимостях, и модели, основанные на балансе заполнения (типа только что отмеченной модели распределения времен пребывания).

Далее, модель может быть классифицирована как установившаяся или неустановившаяся с фиксированным или распределенным параметром (относительно неизменным или изменяющимся в специальных координатах); модель может быть также линейной или нелинейной.

Таким образом, процессы полимерной технологии моделируют математическими моделями, которые: детерминированы (поскольку это процессы); как правило, основаны на явлениях переноса; являются установившимися (непрерывные процессы, за исключением динамических моделей для контроля параметров процесса) или неустановившимися (циклические процессы); с распределенными параметрами (хотя, когда рассматривается разрушение в малом ограниченном элементе, применяют модели с локализованным параметром); линейными, как правило, только в первом приближении.

5.3. Общие граничные условия и упрощающие предположения

Условие прилипания

На границе твердое тело — жидкость скорость жидкости такая же, как скорость поверхности твердого тела. Это утверждение общеизвестно как предположение об отсутствии проскальзывания (прилипание). Жидкость полагают прилипшей к поверхности твердого тела, поэтому ее скорость относительно стенки равна нулю. Это предположение очень хорошо подтверждается для всех вязких жидкостей.

По-видимому, оно обоснованно и для большинства полимерных расплавов, которые представляют собой вязкоупругие жидкости почти при всех условиях течения. Экспериментальное подтверждение отсутствия проскальзывания полимерных расплавов при низких скоростях течения было дано ден Оттером [12]. Он использовал для наблюдений частицы гель-фракции, введенные в расплав полиэтилена, и изучал условия течения вблизи стенки. Эксперименты, в которых использовались трассеры большого размера, показали возможность появления проскальзывания на стенке [13, 14]. Часть этих наблюдений ден Оттер интерпретировал как артефакты, возникшие из-за несовершенства экспериментальной системы и больших размеров трассеров. Проскальзывание на стенке может наблюдаться также при высоких скоростях течения в области разрушения расплава (см. гл. 13). Этот случай типичен, например, для расплавов ПЭВД [15]. Явление, которое имеет место при повышенных скоростях течения, — «стик—слип» (отлипание—прилипание) заключается в том, что под действием растягивающих напряжений расплав отрывается от стенки (силы адгезии преодолеваются) и прилипает обратно, когда напряжения восстанавливаются [14]. В любом случае, особенно при скоростях ниже области разрушения расплава, используют условие прилипания.

С этой точки зрения уместно кратко рассмотреть механизм действия так называемых «пластификаторов», упомянутых в гл. 2, которые добавляют в высоковязкие и термочувствительные полимеры при их переработке. Эти добавки, будучи несовместимыми с полимером при температурах переработки, мигрируют к поверхностям перерабатывающего оборудования и вытесняют расплав с границы металл—полимер. Поскольку вязкость «пластификатора» значительно ниже вязкости расплава, а уровень напряжений очень велик, между «пластификатором» и расплавом возникает высокий градиент скорости. Таким образом, если толщина слоя «пластификатора» минимальная, расплав движется с заметной скоростью относительно металлической поверхности, и кажется, что имеет место явление проскальзывания; на самом деле ни «пластификатор», ни полимер не скользят относительно стенки. Так, если толщина слоя «пластификатора» равна 100 Å, его вязкость — около 0,1 Па·с, а напряжения сдвига вблизи поверхности составляют $5 \cdot 10^4$ Па (обычно

для процессов переработки), скорость расплава относительно металлической стенки будет составлять 0,5 см/с.

Граница жидкость—жидкость

На границе двух несмешивающихся жидкостей должны удовлетворяться следующие условия: а) непрерывность как тангенциальных, так и нормальных составляющих скорости (это подразумевает отсутствие проскальзывания на границе); б) непрерывность касательных напряжений; в) баланс разности нормальных напряжений на поверхности с поверхностными силами. Таким образом, нормальные напряжения на поверхности не непрерывны, и их скачок определяется выражением

$$P_1 - P_0 = \Gamma\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right) \qquad (5.3\text{-}1)$$

где $(P_1 - P_0)$ — разность давлений по отношению к поверхности, на которой действует поверхностное натяжение Γ при радиусах кривизны R_1 и R_2.

Условие установившегося движения

Физический процесс стационарен, если с точки зрения наблюдателя, находящегося в некоторой фиксированной точке пространства, реакция системы не изменяется с течением времени. Математически это означает, что во всех уравнениях, описывающих течение процесса, члены $\partial/\partial t$ равны нулю. Практически очень редко процессы бывают чисто стационарными. В небольшой степени периодические, случайные или монотонные изменения претерпевают краевые условия, силовые функции, «реакции» систем, состав и структура сырья. Все это приводит к небольшим флуктуациям на выходе процесса. Однако и в этих случаях процесс все-таки можно трактовать как стационарный, используя квазистационарное приближение.

Для иллюстрации рассмотрим течение под действием внешнего давления, подверженного малым колебаниям во времени. Течение изотермическое, следовательно, описывается с помощью уравнений (5.1-5) и (5.1-18). Положим $\partial\rho/\partial t$ и $\partial(\rho v)/\partial t$ равными нулю и сформулируем сначала задачу так, как если бы процесс был стационарным, т. е. положим ΔP постоянным и независящим от времени.

Решение будет иметь вид:

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}\,(x_i, \Delta P, \text{ геометрические и материальные переменные})$$

Поскольку ΔP считается константой, $\boldsymbol{v}$ также неизменна во времени. В квазистационарном приближении полагают, что решение, представленное выше, верно для некоторой области значений ΔP и функциональная зависимость $\boldsymbol{v}$ от времени имеет вид:

$$\boldsymbol{v}\,(x_i, t) = \boldsymbol{v}\,[x_i, \Delta P\,(t), \text{ геометрические и материальные переменные}]$$

Квазистационарная аппроксимация становится неверной, когда значения $\Delta(\rho\boldsymbol{v})/\Delta t$ (где Δt — характерное время флуктуации ΔP), полученные с ее применением, сравнимы по порядку величины со средним значением ΔP.

Допущение о постоянстве теплофизических констант

При построении ряда допущений о течении жидкости (изотермическом и неизотермическом) и при рассмотрении уравнений теплопереноса было широко использовано предположение о независимости k, C_p и ρ от температуры и давления. В разд. 5.5 будет рассмотрено влияние T и P на величину этих показателей в полимерных расплавах и растворах. В процессах переработки полимеров, где имеют место как теплопередача, так и течение, типичное изменение температуры составляет около 200 °С, а давление изменяется на 50 МПа. При этих условиях плотность типичного полимера будет изменяться на 10—20 % в зависимости от того, кристаллический он или аморфный, в то время как вариации k и C_p более значительны и составляют 30—40 %.

Предположение о несжимаемости полимерных расплавов не вносит больших ошибок в уравнения количества движения и энергии, хотя следует тщательно оценивать плотность расплава при характерных давлениях и температурах. Гипотеза о постоянстве C_p и k может повлиять на результаты расчета процессов теплопередачи, теплоотдачи и течения при формовании полимеров. В гл. 9 приведены для сравнения результаты расчетов, полученных как с постоянными, так и зависящими от давления и температуры значениями k и C_p.

5.4. Смазочная аппроксимация. Уравнение Рейнольдса

В процессах переработки полимеров часто встречаются ползущие течения в постепенно сходящихся относительно узких каналах. Эти течения обычно аппроксимируются хорошо известным «смазочным» приближением, рассмотренным Осборном Рейнольдсом в его оригинальной работе, в которой он заложил теоретические основы гидродинамики смазки [16].

Теория рассматривает гидродинамическое поведение тонких пленок жидкости толщиной от долей микрометра до десятков микрометров. В пленках в результате относительного движения ограничивающих жидкость поверхностей могут возникать значительные давления (порядка миллионов ньютонов на квадратный метр). При переработке полимеров толщина «пленок», как правило, на несколько порядков больше, но применение для расчета этих процессов допущений, лежащих в основе теории смазки, достаточно обосновано, поскольку вязкость полимерных расплавов на несколько порядков выше вязкости смазочных масел. Вот почему следует кратко рассмотреть основы гидродинамики смазки [17].

Допущения, на которых основана теория, заключаются в следующем: а) течение ламинарно; б) течение, установившееся во времени; в) течение изотермическое; г) жидкость несжимаема; д) жидкость ньютоновская; е) на стенке нет проскальзывания; ж) инерционные силы в жидкости пренебрежимо малы по сравнению с силами вязкого сопротивления; з) любое перемещение жидкости в на-

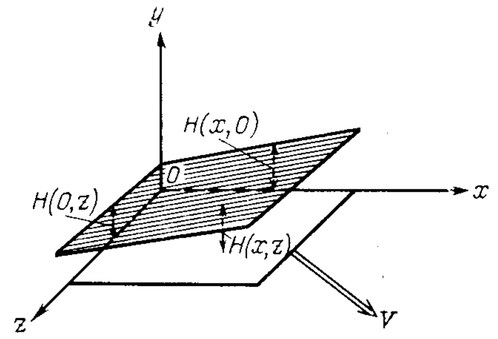


Рис. 5.6. Течение между «почти параллельными» плоскостями, находящимися на расстоянии H (x, z). Одна из них неподвижна, другая смещается вдоль плоскости xOz.

правлении, нормальном к поверхностям, пренебрежимо мало по сравнению с перемещением в направлении, параллельном ограничивающим поверхностям; и) течение в поперечном направлении отсутствует.

Согласно этим предположениям, для пленки, расположенной в плоскости xOz, ненулевыми компонентами скорости будут v_x и v_z, а уравнения неразрывности и количества движения в декартовых координатах соответственно примут вид (см. с. 99 и 102):

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (5.4\text{-}1) \qquad \frac{\partial P}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \quad (5.4\text{-}2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad (5.4\text{-}3) \qquad \frac{\partial P}{\partial z} = \mu \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} \quad (5.4\text{-}4)$$

Уравнение (5.4-3) показывает, что в поперечном направлении градиент давления равен нулю. Геометрическая характеристика течения — плоская щель с медленно меняющимся зазором (рис. 5.6). Положим, что одна из ограничивающих плоскостей (нижняя на рис. 5.6) движется с постоянной скоростью V. Компоненты скорости — V_x и V_z.

Граничные условия:

$$v_x(H) = v_z(H) = 0; \quad v_z(0) = V_z; \quad v_x(0) = V_x$$

где H (x, z) — расстояние между плоскостями в некоторой точке с координатами (x, z).

Приведенная выше система допущений и уравнений и представляет собой смазочную аппроксимацию. Физически это равнозначно утверждению, что, описав локально полностью развившийся поток между параллельными плоскостями с зазором, равным локальному зазору, можно описать фактическое течение.

Уравнения (5.4-2) и (5.4-4) можно непосредственно проинтегрировать и с учетом граничных условий получить следующие профили скоростей:

$$v_x(y) = V_x\left(1 - \frac{y}{H}\right) + \frac{yH}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial x}\left(\frac{y}{H} - 1\right) \quad (5.4\text{-}5)$$

$$v_z(y) = V_z\left(1 - \frac{y}{H}\right) + \frac{yH}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial z}\left(\frac{y}{H} - 1\right) \quad (5.4\text{-}6)$$

Проинтегрировав последние уравнения по y, получим объемные скорости течения q_x и q_z, отнесенные к единице ширины потока:

$$q_x = \frac{V_x H}{2} + \frac{H^3}{12\mu}\left(-\frac{\partial P}{\partial x}\right) \quad (5.4\text{-}7)$$

$$q_z = \frac{V_z H}{2} + \frac{H^3}{12\mu}\left(-\frac{\partial P}{\partial z}\right) \quad (5.4\text{-}8)$$

Проинтегрировав по y уравнение неразрывности

$$\int_0^H \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) dy = 0 \quad (5.4\text{-}9)$$

получим следующее дифференциальное соотношение:

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_z}{\partial z} = 0 \quad (5.4\text{-}10)$$

Наконец, подставив (5.4-7) и (5.4-8) в (5.4-10), получим:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(H^3 \frac{\partial P}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(H^3 \frac{\partial P}{\partial z}\right) = 6\mu \frac{\partial H}{\partial x} V_x + 6\mu \frac{\partial H}{\partial z} V_z \quad (5.4\text{-}11)$$

Последнее уравнение известно как уравнение Рейнольдса для несжимаемой жидкости.

Решая это уравнение при произвольной высоте H (x, z) относительно давления, можно получить распределение P (x, z) в плоской задаче. Далее можно подсчитать локальные градиенты давления и, используя уравнения (5.4-5)—(5.4-8), рассчитать локальные профили скоростей и объемные скорости течения.

С помощью смазочной аппроксимации можно легко получить решение задачи течения жидкости в каналах со сложной геометрией; (в этом случае аналитически решение либо нельзя получить, исключая утомительные численные методы, либо оно длинно и затруднительно).

Насколько такое приближение полезно, можно увидеть, сравнив почти точное решение задачи о течении жидкости под давлением в медленно сходящемся канале с решением, полученным методом «смазочной» аппроксимации (см. задачу 5.16).

Как указывалось выше, применение «смазочной» аппроксимации приводит к удовлетворительным результатам при расчетах течений маловязких и ньютоновских жидкостей. Но расплавы полимеров являются вязкоупругими жидкостями и при течении проявляют нормальные напряжения. Вследствие этой их особенности о применении смазочной аппроксимации для расчета течения этих жидкостей существует другая точка зрения, которая обсуждается в гл. 6 и 16.

5.5. Константы переноса и термодинамические константы полимеров

Коэффициент теплопроводности

Удовлетворительных теоретических представлений о теплопроводности полимеров не существует. Даже для моделей со сферической структурой и для неполярных жидкостей построены лишь очень приблизительные аппроксимации, а для полимеров в твердом состоянии их нет вообще. Физики знают, что в металлах теплопередача осуществляется за счет электронной проводимости, а в диэлектриках — за счет атомных и молекулярных движений. Это же справедливо и для неэлектропроводных жидкостей.

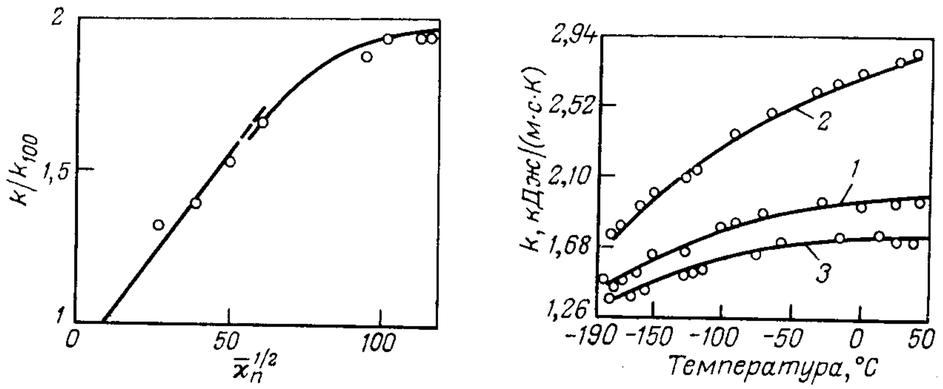


Рис. 5.7. Зависимость коэффициента теплопроводности расплавов полиэтилена (при 140 °С) от квадратного корня из степени полимеризации; k_{100} — коэффициент теплопроводности образца полиэтилена, для которого степень полимеризации равна 100 [D. Hansen, C. C. Ho, J. Polym. Sci., **43**, 659 (1965)].

Рис. 5.8. Коэффициент теплопроводности ПММА:

1 — без вытяжки; *2*, *3* — вытянутого до 375 % (*2* — вдоль направления вытяжки; *3* — перпендикулярно) [K. Firmann, K. H. Hellwege, J. Polym. Sci., 57, 99 (1962)].

Полагают, что коэффициент теплопроводности полимерной цепи должен быть анизотропным, так же как поляризуемость, рассмотренная в разд. 3.9. Исходя из этого, теплопередача вдоль главной цепи может происходить с гораздо меньшим рассеянием, чем теплопередача от цепи к цепи через вторичные связи.

В застеклованных полимерах теплопередача, возможно, и определяется направлением главных цепей макромолекул, но они расположены случайным образом. Это же соображение справедливо и для полимерных расплавов. Поэтому ни микроскопическая, ни макроскопическая анизотропии рассматриваться не будут, но все-таки следует учитывать, что коэффициент теплопроводности растет с увеличением молекулярной массы. Для расплава полиэтилена зависимость k от молекулярной массы изображена на рис. 5.7.

По тем же соображениям следует ожидать анизотропии коэффициента теплопроводности в ориентированных аморфных полимерах в стеклообразном состоянии (рис. 5.8). Это может иметь значение в таких процессах переработки, как термоформование. Но оба этих эффекта — ориентации аморфных полимеров и изменения молекулярной массы — незначительно изменяют величину k.

Влияние ориентации на коэффициент теплопроводности очень велико для гибкоцепных кристаллизующихся полимеров типа ПЭВП. Суммарная анизотропия, несмотря на наличие упорядоченности, не наблюдается, если складчатые цепи уложены в сферолитную структуру, однако при условиях кристаллизации, аналогичных описанным в разд. 3.6, влияние ориентации цепей на коэффициент теплопроводности становится значительным. Хансен и Берни [18] наблюдали двадцатикратную разницу в значениях k, измеренных в поперечном и продольном направлениях относительно ориентации (рис. 5.9). Такой эффект достаточно велик, чтобы иметь практическую значимость.

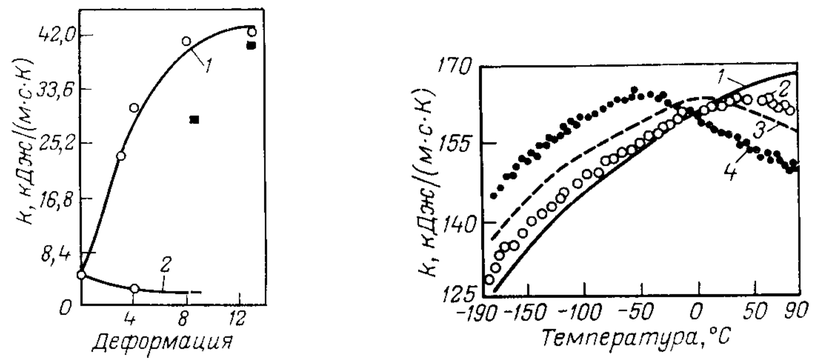


Рис. 5.9. Коэффициент теплопроводности ПЭВП марлекс 5003 при 50 °С в зависимости от остаточных деформаций (○ — после сдвига при 65 °С; ■ — после растяжения при 100 °С):

1 — в направлении деформирования; *2* — в направлении, перпендикулярном деформированию.

Рис. 5.10. Коэффициент теплопроводности ПВХ с различным содержанием пластификатора:

1 — 0 %; *2* — 10 %; *3* — 20 %; *4* — 40 %.

Коэффициент теплопроводности полимеров зависит от температуры. У аморфных полимеров в стеклообразном состоянии k растет с повышением температуры, достигает максимума, а затем либо колеблется (натуральный каучук, ПВХ, полиизобутилен), либо остается постоянным. На рис. 5.10 показана температурная зависимость k для непластифицированного и пластифицированного ПВХ. Пластификатор смещает температуру стеклования, поэтому в зависимости от области температур, в которой измеряется k, его значение либо ниже, либо выше значения k для непластифицированного ПВХ.

Во всем температурном интервале переработки таких полимеров колебания k, как правило, не превышают 30 %.

У поликристаллических полимеров типа ПЭВП наблюдается непрерывное падение k с ростом температуры. В зависимости от степени кристалличности эффект проявляется в большей или меньшей степени. Это показано на рис. 5.11 для обоих типов полиэтиленов — высокой и низкой плотности. Интересно также отметить, что при $T < T_m$ чем меньше степень кристалличности, тем ниже коэффициент теплопроводности. Изменение значения k в зависимости от температуры и степени кристалличности для поликристаллических полимеров также составляет 30—40 %.

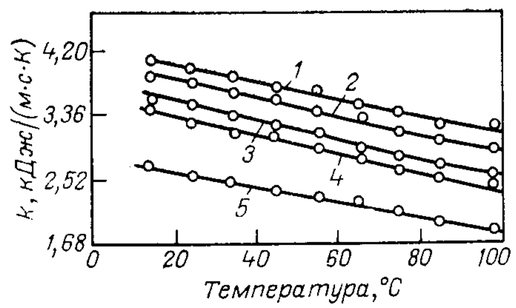


Рис. 5.11. Коэффициент теплопроводности различных полиэтиленов при $T < T_m$; степень кристалличности образцов:

1 — 0,951; *2* — 0,948; *3* — 0,940; *4* — 0,935; *5* — 0,918.

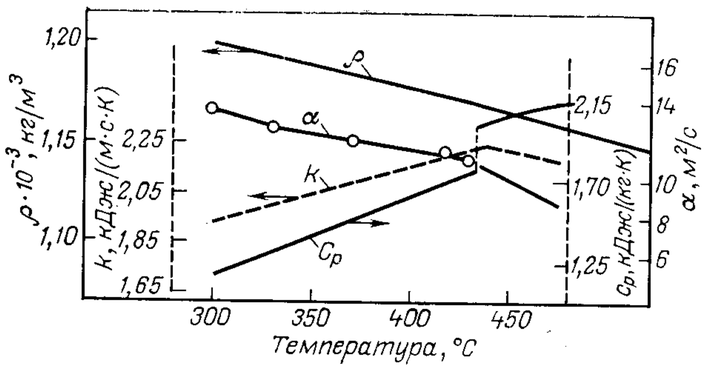


Рис. 5.12. Теплофизические свойства и плотность поликарбоната.

Если приложенное давление не вызывает никаких морфологических изменений в твердом полимере, то его влияние на коэффициент теплопроводности невелико: при увеличении давления на 10 Па k возрастает приблизительно на 1 %. Поэтому в расчетах этим эффектом можно пренебречь. Влияние давления на теплопроводность в расплавах полимеров также считают незначительным.

Значения k большинства промышленных полимеров не меняются с температурой более чем на 30—40 % и составляют 0,12—0,50 Дж/(м·с·К). Более полную информацию о коэффициенте теплопроводности полимеров можно почерпнуть в работе Клайна и Хансена [19], где собрано довольно большое количество данных.

Наконец, при решении задач теплопередачи используется коэффициент температуропроводности $\alpha = k/(\rho C_p)$. Значение α можно подсчитать по приведенной формуле, но обычно его получают посредством прямых замеров, поскольку измерение коэффициента температуропроводности удается выполнять более точно, чем измерения коэффициента теплопроводности. На рис. 5.12 представлены температурные зависимости коэффициента температуропроводности, а также зависимости $\rho\,(T)$, $k\,(T)$ и $C_p\,(T)$ для поликарбоната.

Стоит кратко рассмотреть коэффициенты теплопроводности гетерогенных систем и сыпучих сред, поскольку они часто встречаются в процессах переработки полимеров. Примером первых являются смеси полимеров и композиции с наполнителями, ко второй категории относятся свободно насыпанные порошки при ротационном формовании или прессовании и слои гранул при экструзии и литье под давлением. Задача расчета теплопроводности таких систем может быть, как правило, сведена к задаче расчета теплопроводности гомогенной системы с «эффективными» термофизическими параметрами. Например, можно показать [20], что для композиции, представляющей собой непрерывную полимерную матрицу, в которой случайным образом распределены при малой концентрации сферические частицы одинакового размера, коэффициент теплопроводности выражается следующим образом:

$$k_e = k_p \frac{2k_p + k_f - 2x_v\,(k_p - k_f)}{2k_p + k_f + 2x_v\,(k_p - k_f)} \qquad (5.5\text{-}1)$$

где k_e, k_p и k_f — коэффициенты теплопроводности (эффективный, полимера и наполнителя соответственно); x_v — объемная концентрация частиц.

Уравнение (5.5-1) выполняется хорошо при $x_v \ll 1$ до тех пор, пока частицы не агломерируют при смачивании их полимерной матрицей, и когда значения k_p и k_f мало различаются. Был предложен ряд модификаций этого уравнения [20] для более высоких значений x_v, полидисперсных и несферических частиц и для сильно различающихся значений k_f и k_p (например, для полимеров, наполненных металлическими частицами).

Полимерные порошки проводят тепло гораздо хуже, чем гомогенные системы, поскольку коэффициент теплопроводности большинства газов значительно ниже, чем у полимеров [$k_{\text{возд}} = 0{,}026$ Дж/(м·с·К); $k_{\text{ПЭНП}} = 0{,}182$ Дж/(м·с·К)]. Площадь контакта между твердыми частицами мала. Тепло передается несколькими способами: через твердые частицы, через контактные поверхности между твердыми частицами, через газовые прослойки в местах контакта, через газовую фазу, радиацией между твердыми поверхностями и радиацией между соседними порами. Ясно, что уплотнение будет влиять на большинство этих способов теплопередачи, поэтому не удивительно, что эффективный коэффициент теплопередачи чувствителен к уплотнению. Яги и Кунии [21] по экспериментальным данным построили математическую модель теплопроводности слоя частиц, которая в случае неспекшихся частиц и низких температур упрощается до следующего уравнения:

$$k_e = \frac{k_p\,(1 - \varepsilon)}{1 + k_p \Phi / k_g} \qquad (5.5\text{-}2)$$

где k_g — коэффициент теплопроводности газа в порах; ε — пористость слоя; Φ — функция пористости, изображенная на рис. 5.13.

Коэффициент диффузии

Теории, предсказывающие значение коэффициента диффузии в бинарных системах $\mathscr{D}_{AB}$, разработаны только для газов при низкой плотности [1б]. Теории, применяемые для жидких бинарных систем, весьма приближенны.

Первая из них — гидродинамическая. Она исходит из уравнения Нернста—Эйнштейна, описывающего движение отдельной частицы диффузанта в неподвижной сплошной среде. Коэффициент диффузии выражается уравнением Стокса—Эйнштейна [1б]:

$$\mathscr{D}_{AB}\mu = \frac{kT}{6\pi R_A} \qquad (5.5\text{-}3)$$

где μ — вязкость среды; k — константа Больцмана; R_A — «радиус» диффундирующей молекулы.

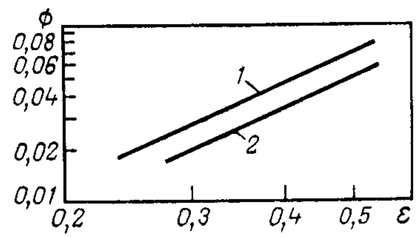


Рис. 5.13. Функция корреляции в формуле (5.5-2) в зависимости от пористости слоя частиц (зависимости построены по экспериментальным данным, точки на рисунке не приведены):

1 — слой частиц карборунда и кварца; *2* — слой стальных опилок, свинцовых сфер и цилиндров.

Другая теория развита Эйрингом [1в]. Он рассматривал диффузию в жидкости как активационный процесс (аналогично течению жидкости), в котором участвуют отдельные молекулы. Обе теории только качественно согласуются с экспериментальными результатами. Для процессов переработки полимеров типа рассмотренных в разд. 5.2 представляет интерес диффузия в расплаве либо малых молекул газа (их источником является захваченный воздух или газы, образующиеся при формовании), либо мономеров и растворителей. Гораздо более сложные вопросы диффузии больших или малых молекул в твердых аморфных и кристаллических веществах здесь рассматриваться не будут.

Наблюдения показали, что для молекул газа, которые имеют значительно меньшие размеры, чем структурные единицы полимера, коэффициент диффузии $\mathscr{D}$ не зависит от концентрации газа. Это объясняют тем, что размеры таких молекул (H_2, N_2, O_2, CO_2 и т. д.) малы для того, чтобы взаимодействовать с полимерными молекулами в расплаве или в блоке; они, так сказать, не пластифицируют среду. Поэтому рост числа диффундирующих молекул не будет влиять на величину $\mathscr{D}$. С другой стороны, все параметры, делающие полимерную структуру более «пористой» или понижающие силы межмолекулярного взаимодействия в системе, повышают $\mathscr{D}$, а именно:

1) уменьшение диаметра молекулы диффузанта повышает $\mathscr{D}$, поскольку для ее перемещения требуются меньшие «дырки»;

2) повышение температуры приводит к увеличению $\mathscr{D}$, так как увеличивается средний размер «дырок»; эта зависимость имеет вид:

$$\mathscr{D}(T) = \mathscr{D}_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \qquad (5.5\text{-}4)$$

3) уменьшение числа полярных групп в полимере увеличивает $\mathscr{D}$, поскольку при этом падает плотность энергии когезии;

4) увеличение гибкости цепей также приводит к увеличению $\mathscr{D}$.

Перечисленные эффекты рассмотрены подробно Станнетом [22а], который, кроме того, приводит надежные экспериментальные данные.

В случае органических веществ размеры молекул соизмеримы с размером мономерного звена полимера и коэффициент диффузии зависит от концентрации. Размеры молекул диффузанта таковы, что он взаимодействует с полимерной структурой, усиливает сегментальную подвижность в полимерной цепи, что приводит к изменению конформации цепей. Следовательно, увеличение концентрации этих молекул приводит к пластификации. Этим объясняется наблюдаемое возрастание $\mathscr{D}$ с ростом концентрации диффузанта. Степень возрастания зависит от молекулярной природы как полимера, так и диффузанта, от концентрации зависит не только $\mathscr{D}$, но и E_d. Поэтому простое уравнение (5.5-4) не выполняется, и коэффициент диффузии выражается как

$$\mathscr{D} = \mathscr{D}^0(T)\, F(c, T) \qquad (5.5\text{-}5)$$

где $\mathscr{D}^0$ — коэффициент диффузии при нулевой концентрации диффузанта [соответствует $\mathscr{D}(T)$ в уравнении (5.5-4)]; $F(c, T)$ — экспериментально определяемая функция; c — концентрация диффузанта.

Коэффициент диффузии с концентрацией возрастает экспоненциально; угол наклона линеаризованной зависимости связан с долей свободного объема в полимере. Этот факт был положен в основу ряда теорий, базирующихся на концепции свободного объема типа теории Дулитла, которая была удачно использована при описании температурной зависимости вязкости полимеров в области $T_g < T < T_g + 100$ (уравнение Вильямса—Лэндела—Ферри). Эти теории и экспериментальные данные рассмотрены в работе [22в] Фуджитой и в работе [22с] Кьюмайзом и Квеем.

При диффузии органических растворителей в твердых полимерах $\mathscr{D}$ зависит от времени. Это происходит по следующим причинам: органические молекулы, как и в предыдущем случае (выше температуры стеклования), имеют тенденцию «пластифицировать» структуру полимера, но этот эффект не мгновенен из-за больших времен релаксации в системе. Длинновременные молекулярные движения, которые порождаются присутствием этих растворителей, часто приводят к изменению морфологии кристаллических полимеров [23].

Плотность

Как видно из предыдущих глав, полимеры могут находиться в жидком состоянии в виде расплава и в кристаллическом или аморфном твердом состоянии.

В расплаве полимерные цепи стремятся принять случайные конформации. Они приобретают такую структуру, переходя из ориентированного состояния через некоторое время, которое зависит от свойств полимера, температуры и давления. Поэтому существует такое термодинамическое состояние полимерного расплава (при $T > T_g$ для аморфных и $T > T_g$ для кристаллических полимеров), для которого уравнение состояния определяется только полем гидростатических напряжений, а временные эффекты либо не наблюдаются, либо ими можно пренебречь. Таким образом, уравнение состояния имеет вид: $P = P(V, T)$.

Для построения уравнения состояния можно применить два способа. Первый, эмпирический, дает эмпирические уравнения, соответствующие экспериментальным результатам. Такая методика расточительна по времени и трудна из-за высоких давлений и необходимости долго выдерживать образец при высоких температурах. Суть другого способа построения уравнения состояния заключается в использовании известных полей сил межмолекулярных взаимодействий. Как правило, считаются, что эти силы подчиняются соотношению потенциала Леннарда—Джонса. Для того чтобы получить макроскопически наблюдаемые характеристики, следует провести статистическое усреднение по молекулярным переменным. Это приводит к необходимости вычисления граничной функции [24]. Расчет последней очень труден, приходится делать множество допущений, касающихся молекулярной структуры и сил межмолекулярного взаимодействия. Только после этого можно построить уравнение состояния.

Ниже приводится ряд эмпирических уравнений состояния:

Спенсера и Гилмора

$$(P + \pi)(V - \omega) = RT$$

где π — внутреннее давление; ω — удельный объем при 0 К; R — материальная константа.

Бренера и Рихаджа

$$V(T, P) = V_0 + \Phi T - \frac{K_0}{a}(1 + bT)\ln(1 + aP)$$

где V_0 — объем при 0 °С и нулевом давлении; $\Phi_0 = (dV/dT)_P$ при 0 °С и нулевом давлении; $K_0 = (dV/dP)_T$ при 0 °С и нулевом давлении; a, b — материальные параметры.

Кэмела и Ливана

$$\rho(T, P) = \rho_{00} + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{P=0} T + (a + bT)P + \frac{1}{2}(c + dT)P^2$$

где ρ_{00} — плотность при 0 К и нулевом давлении; a, b — поправочные коэффициенты; c, d — материальные параметры.

Значения констант, входящих в уравнение Спенсера и Гилмора, следующие:

	R, Па·м³/(кг·К)	$\omega \cdot 10^{-3}$, м³/кг	π, МПа
Полистирол (атактический)	80,04	0,822	180,3
Полиметилметакрилат	83,15	0,734	216,0
Полиэтилен	296,7	0,875	328,4

Приблизительные значения коэффициента сжимаемости расплава и коэффициента термического расширения соответственно составляют $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ Па$^{-1}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ К$^{-1}$. Поэтому ошибки, вносимые предположением о постоянстве плотности и независимости ее от давления и температуры, малы. Отметим явление кристаллизации под действием давления расплавов кристаллизующихся полимеров, которая может происходить при температурах не очень далеких от нормальной температуры плавления. Поскольку, как обсуждалось в гл. 3, кристаллизация — процесс кинетический, она приводит к зависимости плотности от времени.

Хотя в полимерных расплавах равновесное значение плотности устанавливается очень быстро после достижения равновесных значений давления и температуры [т. е. $\rho = \rho(P, T)$], вблизи и ниже T_g или T_m плотность полимера уже не определяется однозначно температурой и давлением. На величину плотности в некоторый момент времени оказывают существенное влияние температура отжига, время и скорость охлаждения или, как правило, вся термическая предыстория образца [25]. Таким образом, $\rho = \rho(T, P, t)$.

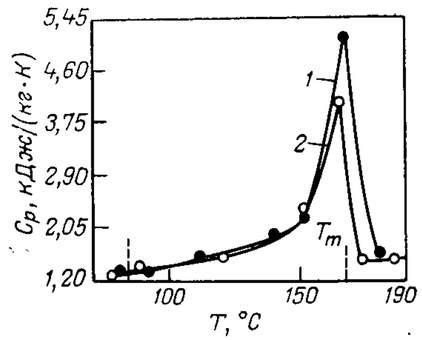
Теплоемкость

Теплоемкость есть количество тепла, необходимого для нагревания тела единичной массы на один градус. Она определяется с помощью предельного соотношения:

$$C = \frac{dQ}{dt} \qquad (5.5\text{-}6)$$

где C — теплоемкость, Дж/(кг·К); Q — количество теплоты, Дж.

Рис. 5.14. Теплоемкость двух промышленных образцов поливинилиденфторида ($ПВF_2$):
1 — далвор 8200; *2* — промышленный $ПВF_2$.



Ее можно измерять либо при постоянном объеме (C_v), либо при постоянном давлении (C_p). Значение теплоемкости при постоянном давлении обычно больше, чем при постоянном объеме, так как при постоянном давлении часть поступающего тепла расходуется на работу расширения вещества:

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (5.5\text{-}7)$$

В термодинамическом соотношении (5.5-7) член $P(\partial V/\partial T)_p$ описывает изменение объема вещества в зависимости от внешнего давления P. Другой член выражения (5.5-7), а именно $(\partial U/\partial V)_T(\partial V/\partial T)_p$, представляет собой работу внешних сил по преодолению когезионных сил межмолекулярного взаимодействия $(\partial U/\partial V)_T$, которые пренебрежимо малы у газов, но заметны у твердых и жидких тел. Для полимеров $(\partial V/\partial T)_p$ мало, поэтому можно считать, что $C_p \approx C_v$.

Теплоемкость идеальных газов и кристаллов может быть вычислена методами статистической термодинамики и квантовой физики. Для жидкостей, особенно для полярных и с несферическими частицами, этого сделать нельзя. Поэтому не существует теоретических уравнений, описывающих теплоемкость аморфных и кристаллических полимеров и их расплавов.

Экспериментально установлено, что теплоемкость при постоянном давлении твердых аморфных полимеров плавно растет с ростом температуры, скачкообразно увеличивается вблизи T_g (включаются сегментальные движения) и возрастает, как правило, медленно в области расплава (см. рис. 5.12). У кристаллизующихся полимеров в области T_g скачок теплоемкости отсутствует, так как доля аморфной части обычно низка. Значение C_p резко возрастает в области плавления. Теоретически в этой области C_p равно бесконечности. На практике, поскольку у полимеров существует не точка, а температурный интервал плавления, C_p проходит через острый максимум, а затем снижается до значения меньшего, чем в области расплава. Как отмечалось ранее, C_p в расплаве медленно растет с повышением температуры (рис. 5.14). Площадь под каждой из кривых рис. 5.14 вблизи T_m равна доле кристаллической части в объеме полимера и теплоте плавления λ. Обе эти величины зависят от предыстории течения и термической предыстории расплава, что уже обсуждалось в гл. 3. Значения λ для различных полимеров приведены ниже:

	λ, кДж/кг		λ, кДж/кг
Полиоксиметилен	249[a]	ПЭНП	138[b]
Полибутен-1	247[b]	ПЭТФ	137[b]
ПЭВП	245[c]	Натуральный каучук	64[b, d]
ПП	234[b]	(*цис*-полиизопрен)	
Полиамид 6,6	205[b]	ПТФЭ	57[a]

[a] *H. W. Starweather. Jr., R. H. Boyd.* J. Phys. Chem., 64, 410 (1960).
[b] *L. Nielsen.* Mechanical Properties of Polymers, Reinhold. New York, 1962.
[c] *B. Ke.* J. Polym. Sci., 42, 15 (1960).
[d] *R. E. Roberts, L. Mandelkern.* J. Am. Chem. Soc., 77, 781 (1955).

Андерсен [26], который провел обширные исследования влияния давления на термические характеристики полимеров, отмечает, что теплоемкость очень медленно падает с ростом давления в стеклообразном состоянии. То же самое справедливо и для расплавов полимеров.

Конечно, если давление вызывает температурные переходы, C_p изменяется заметно: падает при застекловывании и сильно возрастает и затем снижается при кристаллизации. Таким образом, при переработке полимеров можно ожидать существенного влияния давления на C_p при температурах среды несколько выше T_g и T_m, но не ниже этих температур. Для практических целей можно считать, что C_p от давления не зависит, медленно меняется при температурах ниже T_g и T_m и в расплаве (15—30 % на 100 °С), сильно возрастает при плавлении (в 5—10 раз) и скачкообразно возрастает приблизительно на 10 % при переходе через температуру стеклования. В табл. 5.1 для ряда промышленных полимеров приведены значения C_p при комнатной температуре, а также значения плотности, коэффициентов теплопроводности и термический коэффициент линейного расширения.

Таблица 5.1. Теплофизические свойства различных полимеров при комнатной температуре

Полимер	Плотность·10^{-3}, кг/м³	Коэффициент теплопроводности, Дж/(м·с·К)	Термический коэффициент линейного расширения·10^4, $К^{-1}$	Теплоемкость, кДж/(кг·К)
АВС-пластик	1,01—1,04	0,188—0,335	2,85—3,90	1,25—1,67
Полиамид 6,6	1,13—1,15	0,243	2,4	0,46
Поликарбонат	1,2	0,192	2,0	1,25
Полиэфир	1,37	0,289	1,8	1,25
ПЭНП	0,91—0,925	0,335	3,0—6,0	2,3
ПЭВП	0,94—0,965	0,46—0,519	3,3—3,9	2,3
ПММА	1,17—1,20	0,167—0,251	1,5—2,7	1,46
Полиоксиметилен	1,42	0,23	2,43	1,46
ПС	1,04—1,09	0,1—0,138	1,8—2,4	1,34
ПТФЭ	2,0—2,14	0,250	3,0	1,05
Полиуретан	1,05—1,25	0,07—0,31	3,0—6,0	1,67—1,88
ПВХ (непластифицированный)	1,30—1,45	0,125—0,293	1,50—5,55	0,84—1,25

Задачи

5.1. **Преобразование координат *.** 1. Проверьте правила перевода произвольной функции $\varphi(x, y, z)$ в прямоугольной системе координат в функцию $\Phi(r, \theta, z)$ в цилиндрической системе:

$$x = r\cos\theta; \qquad y = r\sin\theta; \qquad z = z$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}; \quad \theta = \operatorname{arctg}\frac{y}{x}; \quad z = z$$

2. Покажите, что производные любой скалярной функции (в том числе компонент тензора или вектора) в прямоугольных координатах можно вычислить из ее производных в сферических координатах по следующим формулам:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} + \left(-\frac{\sin\theta}{r}\right)\frac{\partial}{\partial\theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\cos\theta}{r}\right)\frac{\partial}{\partial\theta}; \qquad \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}$$

Рекомендация: воспользуйтесь правилом взятия по частям частной производной.

3. Единичный вектор в прямоугольной системе координат — $\boldsymbol{\delta}_x$, $\boldsymbol{\delta}_y$, $\boldsymbol{\delta}_z$, в цилиндрической — $\boldsymbol{\delta}_r$, $\boldsymbol{\delta}_\theta$, $\boldsymbol{\delta}_z$.

Покажите, что имеют место следующие соотношения

$$\boldsymbol{\delta}_r = \cos\theta\boldsymbol{\delta}_x + \sin\theta\boldsymbol{\delta}_y$$

$$\boldsymbol{\delta}_\theta = -\sin\theta\boldsymbol{\delta}_x + \cos\theta\boldsymbol{\delta}_y; \qquad \boldsymbol{\delta}_z = \boldsymbol{\delta}_z$$

$$\boldsymbol{\delta}_x = \cos\theta\boldsymbol{\delta}_r - \sin\theta\boldsymbol{\delta}_\theta; \qquad \boldsymbol{\delta}_y = \sin\theta\boldsymbol{\delta}_r + \cos\theta\boldsymbol{\delta}_\theta$$

4. Пользуясь соотношениями, полученными в п. 3, выведите:

$$\frac{\partial}{\partial r}\boldsymbol{\delta}_r = 0 \quad \frac{\partial}{\partial r}\boldsymbol{\delta}_\theta = 0 \quad \frac{\partial}{\partial r}\boldsymbol{\delta}_z = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial\theta}\boldsymbol{\delta}_r = \boldsymbol{\delta}_\theta \quad \frac{\partial}{\partial\theta}\boldsymbol{\delta}_\theta = -\boldsymbol{\delta}_r \quad \frac{\partial}{\partial\theta}\boldsymbol{\delta}_z = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{\delta}_r = 0 \quad \frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{\delta}_\theta = 0 \quad \frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{\delta}_z = 0$$

5. Оператор ∇ в прямоугольной системе координат имеет вид:

$$\nabla = \boldsymbol{\delta}_x\frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{\delta}_y\frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{\delta}_z\frac{\partial}{\partial z}$$

Пользуясь результатами, полученными в п. 2 и 4, найдите выражение для ∇ в цилиндрических координатах.

6. Преобразуйте $\nabla\cdot\boldsymbol{v}$ в цилиндрические координаты.

5.2. **Представление уравнения неразрывности.** 1. Покажите, что уравнение неразрывности можно записать в виде:

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho\,(\nabla\cdot\boldsymbol{v})$$

где D/Dt — субстанциональная производная, определяемая как

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\nabla$$

* Векторная и тензорная алгебра в криволинейных координатах подробно рассмотрена в приложении А к книге *R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager,* Dynamics of Polymeri Liquids. Vol. 1, Wiley, New York, 1977.

2. Покажите, что для несжимаемой жидкости в области полностью развившегося изотермического течения в трубе из уравнения неразрывности следует, что $v_r = 0$.

Замечание. В Задачах 5.3—5.11 рассматривается изотермическое течение ньютоновской несжимаемой жидкости. Они помогут читателю решать транспортные задачи. Предлагаем следующую методологию: 1) выберите подходящую систему координат, изобразите канал и линии тока (это поможет Вам составить представление о компонентах скорости); 2) преобразуйте уравнение неразрывности к соответствующей системе координат; 3) преобразуйте уравнение движения или уравнение Навье — Стокса к нужной форме; 4) сформулируйте граничные и, если нужно, начальные условия; 5) вычислите профили скоростей и объемные скорости течения (там, где нужно); 6) вычислите внутренние силы, действующие со стороны жидкости на стенку канала; 7) изобразите профили скоростей и градиентов скоростей.

5.3. **Течение между параллельными плоскостями.** Рассмотрите течение между параллельными горизонтальными пластинками, находящимися на расстоянии H друг от друга, одна из которых неподвижна, а другая движется со скоростью $v_x = V$, как показано на рис. 5.5.

5.4. **Течение Куэтта.** Течением Куэтта называется движение жидкости, помещенной в кольцевой зазор между двумя длинными концентрическими цилиндрами радиусов R_0 и R_i, возникающее при вращении одного из них.

Проанализируйте течение Куэтта, пренебрегая влиянием торцов цилиндра и криволинейностью зазора $R_0 - R_i$. Рассмотрите задачи, где: 1) внешний цилиндр вращается с угловой скоростью Ω; 2) внутренний цилиндр вращается с угловой скоростью $-\Omega$.

Получите этот результат, используя также условие равновесия вращающего момента в тонком цилиндрическом слое жидкости, характеризующемся радиусами r и $r + \Delta r$ и длиной L $(R_i < r < R_0)$.

5.5. **Осевое вынужденное течение между концентрическими цилиндрами.** Рассмотрите течение жидкости, заключенной в зазоре между двумя концентрическими цилиндрами радиусов R_0 и R_i. Внутренний цилиндр смещается вдоль оси со скоростью V. Цилиндры не вращаются. Их длина L много больше, чем ΔR. Концы цилиндров сообщаются с атмосферой.

Получите этот результат, используя также уравнение равновесия сил, действующих в тонком слое жидкости, составленное так же, как в Задаче 5.4. (Эта задача связана с процессом нанесения изоляции на провод, см. гл. 13.)

5.6. **Течение в капилляре под давлением.** Решите задачу о течении в капилляре радиуса R и длины $L \gg R$. Жидкость в капилляр поступает из резервуара под действием давления P_0. На открытом конце капилляра давление атмосферное. Рассмотрите три ситуации, когда капилляр расположен: 1) горизонтально; 2) вертикально концом вниз; 3) вертикально концом вверх.

5.7. **Продольное течение между концентрическими цилиндрами под давлением.** Решите задачу о течении в зазоре между двумя расположенными горизонтально концентрическими цилиндрами длиной L и радиусами R_i и R_0 под действием давления на входе P большего, чем давление на выходе (атмосферное). Рассмотрите случай, когда отношение $(R_0 - R_i)/(R_0 + R_i)$ стремится к нулю.

5.8. **Винтовое течение между концентрическими цилиндрами.** Рассмотрите винтовое течение в зазоре между двумя концентрическими цилиндрами под действием перепада давлений $P_0 - p_i$ и вращения внутреннего цилиндра с угловой скоростью Ω (рис. 5.15).

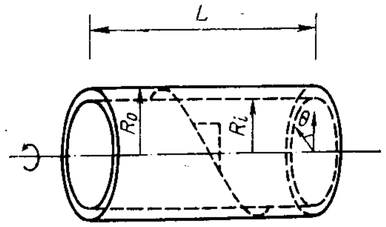
5.9. **Вынужденное круговое течение между параллельными дисками.** Решите задачу о вынужденном круговом течении между двумя параллельными дисками, один из которых неподвижен, а второй вращается с постоянной угловой скоростью Ω.

Замечание: $v_0/r = \text{const}$.

5.10. **Радиальное течение между параллельными дисками под действием давления.** Решите задачу о течении между двумя параллельными дисками под действием перепада давлений $P|_{r=0} - P|_{r=R}$. Пренебрегите «эффектом входа», возникающим в центральном районе, в котором жидкость втекает в зазор через малое отверстие, расположенное в центре верхнего диска.

5.11. **Течение вблизи стенки в начальный момент движения.** Рассмотрите задачу о развитии течения между двумя параллельными пластинками (Задача 5.3), когда движение еще не развилось: $v_x = f(t)$ при $t \leqslant t_{\text{уст}}$. Покажите, что профиль скоростей,

Рис. 5.15. Схема винтового течения в радиальном зазоре.



найденный в результате решения соответствующего дифференциального уравнения (см. [1], Пример 4.1-1), если H очень велико, имеет вид:

$$v_x/V = 1 - \operatorname{erf}\left(y/\sqrt{4\mu t/\rho}\right)$$

Замечание. В Задачах 5.12—5.14 рассматривается установившаяся теплопередача в твердых полимерах при постоянных плотности и коэффициенте теплопередачи. Они построены так, чтобы читатель, не знакомый с задачами теплопередачи, смог получить представление о решении проблем, характерных для процессов переработки полимеров. Можно предложить следующую методику решения: 1) после выбора подходящей системы координат изобразите схему теплопередачи и сделайте соответствующие допущения; 2) запишите уравнения энергии в форме, соответствующей задаче; 3) сформулируйте граничные условия; 4) вычислите профиль температур и теплопотерь на поверхности; 5) изобразите профиль температур.

5.12. **Теплопередача через плоскую стенку.** Решите задачу о теплопередаче через «бесконечную» длинную плоскую стенку толщиной H в следующих трех ситуациях: 1) на двух поверхностях поддерживаются температуры T_1 и T_2 соответственно; 2) на одной поверхности температура T_1, другая омывается жидкостью с температурой T_b, тепловой поток от которой равен $q_y|_{y=H} = h_2(T_2 - T_b)$, где h_2 — коэффициент теплопередачи в Дж/(м²·с·К); 3) обе поверхности омываются двумя различными жидкостями с температурами T_a и T_b и с коэффициентами теплопередачи h_1 и h_2 соответственно.

5.13. **Теплопередача в трубах.** Рассмотрите задачу о теплопередаче через стенку бесконечно длинной трубы с внутренним и внешним радиусами R_i и R_0 соответственно для двух следующих случаев: 1) на поверхностях R_i и R_0 поддерживаются температуры T_i и T_0 соответственно; 2) на обеих поверхностях происходит теплопередача от жидкостей с постоянными температурами T_a и T_b и с коэффициентами теплоотдачи h_i и h_0.

5.14. **Теплопередача в трубы с изоляцией.** Рассмотрите вариант 2 задачи 5.13 для составной трубы, состоящей из материала с коэффициентом теплопроводности k_i при $R_i \leqslant r \leqslant R_m$ и материала с коэффициентом теплопроводности k_0 при $R_m \leqslant r \leqslant R_0$.

5.15. **Течение между параллельными плоскостями с вязкой диссипацией энергии.** Рассмотрите неизотермическое течение ньютоновской жидкости с постоянными ρ, C_p и k и вязкостью, зависящей от температуры: $\mu = \exp(\Delta E/RT)$. Течение осуществляется между двумя «бесконечными» параллельными плоскостями, одна из которых неподвижна, а другая смещается с постоянной скоростью V. Жидкость имеет значительную вязкость, поэтому диссипацией энергии $\left[\frac{1}{2}\mu\,(\dot{\gamma}:\dot{\gamma})\right]$ в уравнении (5.1-38)] пренебречь нельзя. Запишите уравнения неразрывности, количества движения и энергии и определите порядок вычислений для следующих двух случаев:

$$1)\ T(0) = T_0;\quad T(H) = T_1; \qquad 2)\ q_y|_{y=0} = q_y|_{y=H} = 0$$

5.16. **Течение между сходящимися плоскостями * (смазочная аппроксимация).** Рассмотрите установившееся изотермическое течение под давлением ньютоновской несжимаемой жидкости в зазоре между двумя медленно сходящимися плоскостями «бесконечной» ширины. Используя цилиндрическую систему координат, как пока-

---

* *W. E. Langlois*, Slow Viscous Flows, Mc. Milan, London, 1964, ch. VIII.

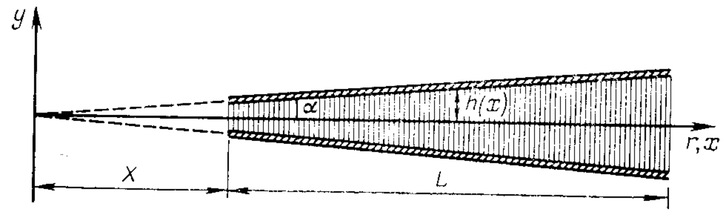


Рис. 5.16. Схема течения между двумя расходящимися плоскостями.

зано на рис. 5.16, и положив $v_r\ (r,\ 0)$, $v_\theta = v_z = 0$, покажите, что уравнения неразрывности и количества движения имеют вид:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r) = 0 \quad \text{или} \quad v_r = \frac{F(\theta)}{r} \tag{1}$$

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \frac{\mu}{r^2}\frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} \tag{2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial \theta} = \frac{2\mu}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta} \tag{3}$$

Продифференцируйте (2) по θ и (3) по r и приравняйте полученные уравнения. Решите их с граничными условиями

$$v_r(r, \pm\alpha) = 0; \quad Q = \int_{-\alpha}^{\alpha} v_r r\, d\theta$$

и получите поля скоростей и давлений:

$$v_r(r,\ \theta) = \frac{Q}{r}\frac{\sin^2\alpha - \sin^2\theta}{\sin\alpha\cos\alpha - \alpha + 2\alpha\sin^2\alpha} \tag{4}$$

$$P(r,\ \theta) = P_0 + \frac{\mu Q}{X^2}\frac{(\cos^2\theta - \sin^2\theta)\,(X^2/r^2 - 1)}{\sin\alpha\cos\alpha - \alpha + 2\alpha\sin^2\alpha} \tag{5}$$

где $P(X,\ 0) = P_0$.

Покажите, что два ненулевых градиента давления в декартовых координатах имеют вид:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{2\mu Q\,(1 + D^2)\,D^3 h}{E}\frac{h^3 - 3D^2y^2}{(h^2 + D^2y^2)^3} \tag{6}$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{2\mu Q\,(1 + D^2)\,D^4 y}{E}\frac{3h^3 - D^2y^2}{(h^2 + D^2y^2)^3} \tag{7}$$

где $D = \operatorname{tg}\alpha$; $h = D\,(x - X)$; $E = D - (1 - D^2)\operatorname{arctg} D$.

Пользуясь уравнением Рейнольдса (5.4-11), покажите, что при течении под давлением в сходящемся канале

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{3Q\mu}{2h^3} \tag{8}$$

Постройте график отношений перепадов давлений, полученных по уравнениям (6) и (8), и покажите, что при $\alpha < 10°$ ошибка, вносимая смазочной аппроксимацией, очень мала.

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot*, Transport Phenomena, Wiley, New York, 1960: (a) Appendix A; (b) Chapter 15; (c) Chapter 1.
2. *J. R. Welty, C. E. Wicks, and R. E. Wilson*, Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transport, Wiley, New York, 1969.
3. *C. Truesdell and R. A. Toupin*, «The Classical Field Theories» in Handbuch der Physik, Vol. III, Springer, Berlin, 1960.

4. *W. J. Beek and K. M. Muttzall*, Transport Phenomena, Wiley, New York, 1975.
5. *J. G. Kirkwood and B. L. Crawford*, Jr., Phys. Chem., **56**, 1048 (1952).
6. *P. M. Morse and H. Feshbach*, Methods of Theoretical Physics, McGraw-Hill, New York, 1953, Chapter 1.
7. *R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager*, Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. I, Fluid Mechanics, Wiley, New York, 1977: (a) Appendix A; (b) p. 4.
8. *J. Happel and H. Brenner*, Low Reynolds Number Hydrodynamics with Special Applications to Particulate Media, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1965.
9. *G. A. Latinen*, «Devolatilization of Viscous Polymer Systems», Advances in Chemistry Series, **34**, 235 (1962).
10. *D. P. Maloney and J. M. Prausnitz*, A. I. Ch. E. J., **22**, 74 (1976).
11. *D. M. Himmelblau and K. B. Bischoff*, Process Analysis and Simulation; Deterministic Systems, Wiley, New York, 1968.
12. *J. L. den Otter*, Rheol. Acta, **10**, 200 (1971).
13. *J. J. Benbow, R. V. Charley, and P. Lamb*, Nature, **192**, 223 (1961).
14. *B. Maxwell and J. C. Galt*, J. Polym. Sci., **62**, 850 (1962).
15. *L. L. Blyler, Jr. and A. C. Hart, Jr.*, Polym. Eng. Sci., **10**, 193 (1970).
16. *Osborne Reynolds*, «On the Theory of Lubrication and Its Application to Mr. Beauchamps Tower's Experiments», Phil. Trans. Royal Soc., **177**, 157—234 (1886).
17. *D. D. Fuller*, «Lubrication Mechanics», in Handbook of Fluid Dynamics, V. L. Streeter, ed., McGraw-Hill, New York, 1961, Section 22.
18. *D. Hansen and G. A. Bernier*, Polym. Eng. Sci., **12**, 204 (1972).
19. *D. E. Kline and D. Hansen*, in Techniques and Methods of Polymer Evaluation, Vol. IV,
P. E. Slade Jr., and L. T. Jenkins, eds. Dekker, New York, 1970, Chapter 5.
20. *C. Orr*, Jr., Particulate Technology, Macmillan, New York, 1966.
21. *S. Yagi and D Kunii*, A. I. Ch. E. J., **3**, 373 (1957).
22. Diffusion in Polymers, J. Crank and G. J. Park, eds., Academic Press, London, 1968: (a) V. Stannett, «Simple Gases», Chapter 2; (b) H. Fujita, «Organic Vapors Above the Transition Temperature», Chapter 3; (c) C. A. Kumins and T. K. Kwei, «Free Volume and Other Theories», Chapter 4.
23. *C. E. Rogers, J. R. Semancik, and S. Kapur*, «Transport Processes in Polymers», in Structure of Properties of Polymer Films, R. W. Lenz and R. S. Stein, eds., Plenum Press, New York, 1973.
24. *W. Kauzmann*, Thermodynamics and Statistics, Benjamin, New York, 1967.
25. *A. J. Kovacs*, Adv. Polym. Sci., **3**, 394 (1963).
26. *P. Anderson and B. Sundqvist*, J. Polym. Sci., **13**, 243 (1975).

Глава 6
РЕОЛОГИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Подавляющее большинство операций формования и элементарных стадий процессов переработки полимеров включает либо изотермическое, либо (чаще) неизотермическое течение расплавов полимеров в каналах сложной геометрии. Поэтому перед тем как рассматривать реальный технологический процесс, целесообразно отдельно изучить реологическое поведение полимерных расплавов в простых условиях течения и в отсутствие градиентов температуры. В этой главе поставлена задача пояснить физический смысл таких понятий, как «неньютоновское поведение», «вязкоупругость», «начальный коэффициент нормальных напряжений» и «функция вязкости». Здесь же будут рассмотрены определяющие уравнения, количественно

(или полуколичественно) описывающие наблюдаемое реологическое поведение расплавов полимеров.

Исчерпывающий обзор в области реологии полимеров был недавно сделан Бердом с соавторами [1].

6.1. Определяющие уравнения

Определяющие уравнения описывают реакцию материала, выведенного из состояния равновесия. Эта реакция зависит от вида материала, а для одного и того же вещества как ее степень, так и вид могут также варьироваться в зависимости от уровня внешних воздействий. Зависимость между приложенными внешними воздействиями и ответной реакцией материала представляет собой индивидуальную характеристику материала, зависящую от его структуры, и поэтому называется определяющим уравнением. Природа и величина этой реакции определяются силами межатомного и межмолекулярного взаимодействия. Но наши знания об этих силах неполны, поэтому точно предсказать макроскопическую реакцию материала с помощью информации о микроскопических взаимодействиях невозможно. Таким образом, определяющие уравнения, как правило, получены эмпирически. С другой стороны, по экспериментальным данным можно построить приближенные молекулярные модели материалов многих классов и сформулировать молекулярные теории вязкого течения, получив в результате определяющие уравнения.

Примерами линейных эмпирических определяющих уравнений являются ньютоновский закон вязкости, закон теплопередачи Фурье и закон Фика диффузии массы. Эти соотношения уже рассматривались в разд. 5.1.

Закон Ньютона для вязкости описывает реологическое поведение важного класса жидкостей, называемых ньютоновскими, у которых вязкость не зависит от величины приложенных напряжений или от реакции материала — градиента скорости. Она зависит только от температуры и давления. Приближенная запись этого уравнения имеет вид:

$$\mu(T, P) = \mu_0 \exp\left[\frac{\Delta E}{R}\frac{T_0 - T}{T_0 T}\right]\exp[\beta(P - P_0)] \qquad (6.1\text{-}1)$$

где μ_0 — вязкость при T_0 и P_0 (температуре и давлении приведения); ΔE — энергия активации вязкого течения; R — универсальная газовая постоянная; β — константа материала ($Па^{-1}$).

Однако существуют важные классы материалов, реологические свойства которых зависят от напряжений (внешних воздействий) и скоростей деформации (реакций вещества). Поэтому определяющие уравнения для таких систем нелинейны, и их называют неньютоновскими (особое место в ряду таких сред занимают расплавы и растворы полимеров). Но это не единственное различие в реологическом поведении между расплавами и растворами полимеров и ньютоновскими жидкостями. В следующем разделе будут рассмотрены важные в процессах переработки полимеров эффекты, которые проявляют неньютоновские жидкости.

6.2. Неньютоновское поведение расплавов полимеров

Ниже приведены примеры, иллюстрирующие особенности течения типичных расплавов полимеров, которые резко отличают их от ньютоновских жидкостей. Оба класса жидкостей считаются несжимаемыми (см. гл. 5). Чтобы продемонстрировать неньютоновское поведение расплавов полимеров, примеры подобраны так, что их описание невозможно в рамках ньютоновского определяющего уравнения:

$$\tau = -\mu\dot{\gamma} \qquad (6.2\text{-}1)$$

Зависимость вязкости от скорости сдвига

Рассмотрим два одинаковых капилляра, один из которых изображен на рис. 6.1. В одном — ньютоновская жидкость, другой заполнен полимерным расплавом. Эксперимент показывает, что при изменении перепада давлений в капилляре в обоих случаях скорость истечения Q возрастает. Однако для ньютоновской жидкости отношение $Q/\Delta P$ постоянно, т. е. ее реакция на приложенное давление постоянна, в то время как для расплава полимера отношение $Q/\Delta P$ постоянно лишь при очень малых значениях ΔP и возрастает более чем в 100 раз при росте ΔP. Иначе говоря, сопротивление внешнему воздействию падает при росте ΔP. Такие жидкости «податливы», поэтому их называют псевдопластическими или «разжижающимися».

Результаты этого эксперимента типичны для большинства расплавов полимеров, его реологический смысл заключается в том, что при росте скоростей деформации реакция жидкости изменяется и ее поведение из ньютоновского превращается в неньютоновское. Последнее, как правило, преобладает при скоростях деформаций, реализуемых в реальных процессах переработки. Фактически уменьшение вязкости представляет собой наиболее важную для процессов переработки особенность неньютоновского поведения расплавов полимеров. Эта особенность реологического поведения расплава облегчает течение при больших скоростях и снижает опасность перегрева вследствие чрезмерных тепловыделений при вязком течении. Конечно, с помощью определяющего уравнения для ньютоновской жидкости (6.2-1) такое поведение описать нельзя.

Эффектом, противоположным разжижению, является упрочнение, часто называемое дилатансией. Известно, что расплавы полимеров не проявляют дилатансии ни при каких условиях; дилатансия обнаружена при течении некоторых растворов полимеров [7, 11].

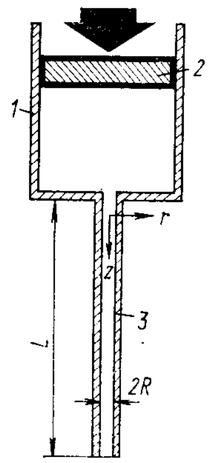


Рис. 6.1. Схема капиллярного вискозиметра:
1 — резервуар; *2* — поршень; *3* — капилляр.

Разности нормальных напряжений в сдвиговых течениях

Рассмотрим два одинаковых устройства, каждое из которых состоит из цилиндрического сосуда с вращающимся внутри него стержнем; один из них содержит ньютоновскую жидкость (рис. 6.2, *а*), в другом расплав полимера (рис. 6.2, *б*). При вращении стержня в ньютоновской жидкости около него возникает вихрь. Это явление можно объяснить центробежными силами P, которые отбрасывают жидкость вдоль радиуса r от стержня, т. е. $P(r_2) > P(r_1)$ при $r_2 > r_1$. Профиль поверхности расплава полимера в другом сосуде совершенно иной: жидкость «наползает» на вращающийся стержень. Такое движение противоположно движению, вызываемому центробежными силами. Более того, это явление, называемое эффектом Вайссенберга *, наблюдается даже при низких скоростях вращения стержня. Часто его объясняют появлением так называемых сжимающих напряжений. При вращательном движении жидкости полимерные молекулы ориентируются, но они стремятся вернуться в состояние статистических клубков, это приводит к возникновению круговых напряжений, смещающих слой жидкости по направлению к валу.

Упомянутое выше объяснение эффекта Вайссенберга на молекулярном уровне имеет следующий аналог в рамках механики сплошных сред. В результате вращательного движения в жидкости возникают дополнительные растягивающие усилия в направлении течения (тангенциальные) по сравнению с усилиями, действующими в направлении, перпендикулярном радиальному. Таким образом, разность напряжений $\tau_{\theta\theta} - \tau_{rr} < 0$.

С точки зрения механики, причиной того, что жидкость стремится наползать на вращающийся стержень, а давление растет с уменьшением радиуса, является существование разности нормальных напряжений $\tau_{\theta\theta} - \tau_{rr}$. Существование ненулевой разности нормальных напряжений в простых сдвиговых течениях типа рассмотренного выше нельзя предсказать с помощью уравнения (6.2-1). Согласно этому уравнению все нормальные напряжения равны нулю. Однако такие эффекты, связанные с наличием в жидкости нормальных напряжений, наблюдаются в расплавах и растворах полимеров. Величина нормальных напряжений может быть порядка величины сдвиговых напряжений.

Кроме эффекта Вайссенберга многие особенности реологического поведения объясняются тем, что при простых сдвиговых течениях

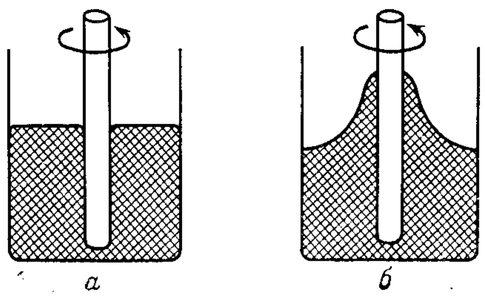


Рис. 6.2. Профиль поверхности жидкости при вращении в ней стержня:
а — ньютоновская жидкость; *б* — неньютоновская жидкость.

* По имени К. Вайссенберга, описавшего это явление (Nature, **159**, 310 (1947); Гарнер и Нисан сообщили об этом эффекте раньше, но объяснили его неверно (Nature, **158**, 634 (1946).

расплавов и растворов полимеров в них возникают ненулевые разности нормальных напряжений. Это явление имеет место при различных сдвиговых течениях и в каналах различной геометрии, поэтому целесообразно установить правила, по которым следует определять разности нормальных напряжений. Для сдвиговых течений, где имеется только одна ненулевая компонента скорости и скорость изменяется только в одном направлении *, установим следующую нумерацию осей:

направление 1 — направление ненулевой компоненты скорости,

направление 2 — направление, вдоль которого изменяется скорость,

направление 3 — нейтральная ось.

Разности нормальных напряжений определяются так:

$(\tau_{11} - \tau_{22})$ — первая разность нормальных напряжений,

$(\tau_{22} - \tau_{33})$ — вторая разность нормальных напряжений.

Таким образом, в течении Куэтта эффект, возникающий при вращении стержня, является признаком существования первой разности нормальных напряжений.

Существование в жидкости первой разности нормальных напряжений служит также причиной следующих явлений при течении.

1. При вращательном движении жидкости, заключенной между двумя параллельными дисками, возникает давление, увеличивающееся с уменьшением радиуса. Такая геометрия течения используется в насосе для перекачивания расплавов. Это устройство, называемое экструдером нормальных напряжений **, будет описано в разд. 10.6.

2. При вращательном движении жидкости между конусом и плоскостью (конус направлен острием к плоскости) также генерируется давление, увеличивающееся при смещении к оси конуса. Такая форма рабочих органов использована в вискозиметре «конус—плоскость» для определения первой $(\tau_{44} - \tau_{\theta\theta})$ и второй $(\tau_{\theta\theta} - \tau_{rr})$ разностей нормальных напряжений.

3. Полимеры «разбухают» на выходе из длинных капилляров, т. е. диаметр экструдата оказывается больше диаметра капилляра. Когда расплав течет в капилляре, на него действуют добавочные растягивающие напряжения, поэтому, оказавшись за пределами капилляра, он стремится сократиться в продольном и расшириться в радиальном направлении. Причиной этого является первая разность нормальных напряжений.

По всей вероятности, вторая разность нормальных напряжений примерно в 10 раз меньше первой. Точно ее измерить пока не удалось. Тем не менее имеется небольшое число реологических эффектов, за которые ответственна вторая разность нормальных напряжений. Так, при течении через кольцевой канал давление около

* Такие течения часто называют «вискозиметрическими», так как они, как правило, реализуются при вискозиметрии или реометрии. Более широкое определение вискозиметрических течений дано в работе [1, с. 130].

** Более широко распространено название «дисковый экструдер». — *Прим. пер.*

внутреннего цилиндра больше, чем около внешнего; эта разность не очень велика. При изоляции проволоки, если она расположена в фильере эксцентрично, возникают силы, стремящиеся уменьшить этот эксцентриситет; показано, что эти силы частично обусловлены наличием второй разности нормальных напряжений [8].

Релаксация напряжений. Упругое восстановление. Максимумы на кривых зависимости напряжения от времени (вязкоупругое поведение)

Рассмотрим ньютоновскую жидкость и расплав полимера, находящиеся в одинаковых экспериментальных условиях между двумя параллельными пластинками (рис. 6.3). Нижняя пластинка фиксирована, верхняя мгновенно смещается на расстояние Δx *. Тогда мгновенно приложенная деформация составит $\gamma_{yx} = \Delta x/\Delta y$. В обеих жидкостях будут развиваться напряжения $\tau_{yx} = F_x(t)/A_y$. Их зависимость от времени показана на рис. 6.3, *а* и *б*. В случае ньютоновской жидкости напряжения релаксируют мгновенно в соответствии с уравнением (6.2-1); таким образом, за исключением бесконечно малого промежутка времени, когда пластинка смещается на расстояние Δx, величина $d(\Delta x/\Delta y)/dt = dv_x/dt \equiv \dot{\gamma} = 0$. Следовательно, медленная релаксация напряжений в полимерных расплавах при $\dot{\gamma} = 0$ не может быть описана с помощью определяющего уравнения ньютоновской жидкости, однако это возможно в рамках теории вязкоупругости (см. разд. 2.1 и 6.4).

Другой особенностью вязкоупругого поведения является восстановление деформации после прекращения действия внешних сил. Такое восстановление может быть полным, частичным или вообще отсутствовать в зависимости от числа Деборы **. Восстановление деформации было рассмотрено ранее в связи с явлением разбухания экструдата. Более четко это явление было продемонстрировано Капуром [9]. Снова рассмотрим два одинаковых капилляра типа изображенного на рис. 6.1. Один содержит ньютоновскую жидкость, другой — расплав полимера. Заранее введем в жидкости метки, а затем на короткое время приложим давление. Поведение ньютоновской жидкости соответствует уравнению (6.2-1). После прекращения

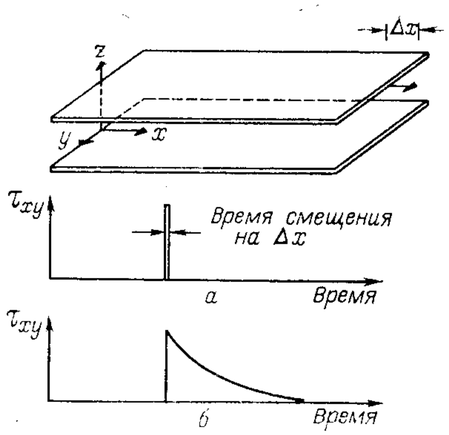
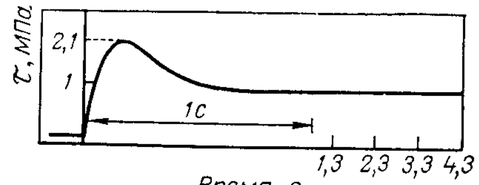


Рис. 6.3. Напряжения при течении между параллельными плоскостями:
а — ньютоновская жидкость; *б* — расплав полимера.

* Здесь, как и во всей книге, не учитывается инерция жидкости. — *Прим. пер.*

** Число Деборы—отношение характерного времени реакции среды на приложенные внешние воздействия (характерного времени релаксации) к характерному времени действия внешних сил.

Рис. 6.4. Экстремальное развитие напряжения при деформировании расплава полистирола ($M_w = 160\,000$) в вискозиметре типа «конус—плоскость» при температуре 160 °С и скорости сдвига 15,15 $с^{-1}$.



действия давления прекращается и перемещение жидкости; расплав полимера при этом сдвигается в сторону, противоположную направлению течения, — он, по крайней мере, частично упруг. Качественный термин «частично» подчеркивает то, что восстановление деформации происходит не мгновенно и не полностью, что характерно для эластичных, несшитых полимерных сред.

Наконец, поведение расплавов и растворов полимеров отличается от поведения ньютоновских жидкостей при неустановившемся течении в экспериментах, где реализуется простой сдвиг. Как видно из рис. 6.4, зависимость напряжения от времени при течении расплава полистирола в вискозиметре типа «конус—плоскость» имеет максимум, а не увеличивается монотонно, приближаясь асимптотически к постоянному значению, как это наблюдается для ньютоновских жидкостей или расплавов полимеров при очень низких скоростях деформации (число Деборы $De \to 0$).

Это явление можно объяснить изменением плотности сетки зацеплений при средних и больших скоростях течения. При таких числах Деборы перемещающиеся молекулы сопротивляются разрушению сетки зацеплений сильнее, чем в естественном состоянии, и в результате в структуре полимера возникают избыточные напряжения, появление которых и приводит к экстремуму на зависимости напряжений от времени. Равновесная плотность сетки зацеплений достигается лишь по истечении значительного времени после прекращения течения, т. е. упомянутые выше структурные изменения обратимы.

Экстремальное изменение напряжений — нелинейное вязкоупругое явление, поэтому оно не предсказывается в рамках теорий линейной вязкоупругости. Заметим, что в процессах переработки полимеров напряжения экстремально возрастают в периоды, соответствующие заполнению формы при литье под давлением и при получении заготовки в периодических процессах формования с раздувом. Полагают поэтому, что эта особенность реологического поведения оказывает влияние на ход этих процессов. Более того, особенности вязкоупругого поведения полимеров, в частности их способность к релаксации напряжений и упругому восстановлению, играют важную роль в процессах переработки полимеров (особенно сильно они влияют на структурообразование и формуемость). Как было показано в гл. 3, остаточные напряжения и деформации, существующие в изделии после формования, в значительной степени определяют его конечные морфологию и свойства.

Волокнообразующие свойства расплавов полимеров

Очень важной технологической характеристикой полимеров являются их волокнообразующие свойства — способность легко и

устойчиво вытягиваться из фильеры. При формовании волокон, которое более детально будет рассмотрено в разд. 15.1, нить может растягиваться без разрушения до длины, в несколько раз большей исходной. Основными причинами такой способности расплавов полимеров могут быть наличие сетки зацеплений и очень высокая вязкость при растяжении («прочность расплава»), которая определяется макромолекулярной природой жидкости и приводит к ориентации в расплавах при их растяжении в процессе фильерной вытяжки.

Из-за высокой вязкости при растяжении силы, возникающие в нити, могут преобладать над силами поверхностного натяжения и тем самым стабилизировать процесс вытяжки. С теми же особенностями полимерных расплавов связано и явление «упругого сифона» [10], когда свободная струя жидкости, выливаясь из сосуда, может формировать «сифон» (жидкость переливается из сосуда, расположенного на более высоком уровне, в сосуд, расположенный несколько ниже так, что часть струи находится выше уровня жидкости в верхнем сосуде).

Из всех особенностей реологического поведения расплавов полимеров, которые были рассмотрены выше, наиболее важной является снижение вязкости при увеличении интенсивности внешних воздействий. Это замечание не умаляет влияния нормальных напряжений и вязкоупругого поведения на формование и структурообразование в полимерах, но подчеркивает очень важную роль эффектов, связанных с «разжижением» расплавов полимеров.

6.3. Определяющие уравнения расплавов полимеров

Из сказанного выше ясно, насколько сложно реологическое поведение расплавов и растворов полимеров. Поэтому не удивительно, что тридцатилетние усилия реологов не привели еще к созданию определяющих уравнений, количественно описывающих все явления, возникающие при течении полимерных расплавов. Ученые и инженеры используют уравнения, описывающие те особенности течения полимеров, которые представляют для них наибольший интерес или важны для частной рассматриваемой задачи. Для описания реологического поведения расплавов полимеров было предложено множество определяющих уравнений, но только небольшая их часть была использована для решения задач, связанных с процессами переработки полимеров. Тем не менее интересно проследить историю их происхождения и выявить существующую между ними взаимосвязь.

Здесь будет использована систематическая и четкая классификация определяющих уравнений, данная Бёрдом с соавторами [1]. Читатель, интересующийся этим вопросом, может найти его подробное изложение в цитируемой работе. Существует общий постулат: все определяющие уравнения расплавов и растворов полимеров представляют собой специальные формы очень обобщенных определяющих соотношений, согласно которым напряжения в некоторой

точке текущей жидкости в определенный фиксированный момент времени зависят от предыстории деформации элемента жидкости, находящегося в этой точке. Поскольку напряженное состояние элемента не зависит от предыстории течения соседних элементов, эта зависимость «простая», а само общее соотношение называется «определяющим уравнением простой жидкости» [12].

Это физическое утверждение в переводе на язык математики означает, что определяющее соотношение для простой жидкости должно быть «объективным», т. е. предсказываемое им поведение не должно зависеть от вращения жидкости как единого целого. Этого можно достичь, сформулировав уравнения (записав их члены) в специальных координатных системах. Одна из них — совращающаяся (она движется вместе с каждой частицей жидкости и вращается вместе с ней). Другая координатная система — содеформирующаяся (смещается, вращается и деформируется вместе с частицей жидкости). Определяющие уравнения, записанные в этих системах координат, «объективны», или, как принято говорить, «подчиняются принципу материальной объективности» *.

В соответствии с двумя видами систем координат существуют и два класса реологических уравнений: содеформированные и совращающиеся. Любое уравнение, записанное в одной системе координат, можно трансформировать в другую, а также в неподвижную (лабораторную) систему координат, в которой получают экспериментальные результаты и записывают уравнения баланса. Эти преобразования более громоздки, чем преобразования из субстанциональной координатной системы в неподвижную (см. разд. 5.1) **, хотя и аналогичны им.

Определяющее уравнение простой жидкости можно выразить в виде суммы интегральных функционалов. В «вмороженной» координатной системе это сделал Годдард [13], в конвективной — Грин и Ривлин [14] и Колеман и Нолл [15]. В конвективной системе координат этот ряд имеет вид:

$$\tau(x,\ t) = -\int_{-\infty}^{t} G_1(t-t')\,\dot{\Gamma}'\,dt' - \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t} G_{11}(t-t',\quad t-t'') \times \\ \times [\dot{\Gamma}'\cdot\dot{\Gamma}'' + \dot{\Gamma}''\cdot\dot{\Gamma}']\,dt''\,dt' - \cdots \qquad (6.3\text{-}1)$$

---

* Для описания реологии вязкоупругих сред вмороженная (совращающаяся) координатная система была применена впервые С. Зарембой [Bull. Int. Acad. Sci. Cracov, 594 (1903)] и Х. Фроммом [Z. Angew. Math. Mech., **25/27**, 146 (1947); **28**, 43 (1948)], который, по-видимому, не знал работы Зарембы. Позднее Олдройд, Нолл и де Витт применили обе движущиеся координатные системы, сформулировали принцип материальной объективности и внесли очень большой вклад в развитие рассматриваемых ниже теорий [J. G. Oldroyd, Proc. Roy. Soc., **A200**, 523 (1950); *W. Noll*, J. Rat. Mech. Anal., **4**, 3 (1955); *T. W. De Witt*, J. Appl. Phys., **26**, 889 (1955)].

** Все эти преобразования детально рассмотрены Бёрдом с соавторами [1]. См. также *А. С. Лодж*, Эластичные жидкости, Наука, 1969, с. 378—414; *Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин*, Реология полимеров, Химия, М., 1977, с. 46—48; 104—107. — *Прим. ред.*

где G_1, G_{11} — характеристические материальные функции; $\dot{\boldsymbol{\Gamma}}$ — тензор скоростей деформации в «вмороженной» системе координат; t', t'', t''' ... — переменные интегрирования; t — рассматриваемый момент времени.

Уравнение в форме (6.3-1) практически неприменимо, но из него можно получить полезные определяющие уравнения. Это можно сделать двумя способами (см. [1], рис. 8.3-1).

1. Разложение $\dot{\boldsymbol{\Gamma}}$ в ряд Тейлора при $t' = t$ дает [1]:

$$\dot{\boldsymbol{\Gamma}}(t,\ t') = \dot{\boldsymbol{\gamma}}(t) - (t - t')\frac{\mathscr{D}\dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\mathscr{D}t} + \cdots \tag{6.3-2}$$

где

$$\frac{\mathscr{D}\dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\mathscr{D}t} = \frac{\partial\dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\partial t} + (\boldsymbol{v}\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}}) + \frac{1}{2}[(\boldsymbol{\omega}\dot{\boldsymbol{\gamma}}) - (\dot{\boldsymbol{\gamma}}\boldsymbol{\omega})] \tag{6.3-3}$$

есть производная в «вмороженной» системе координат или производная по времени по Яуманну, описывающая скорость изменения $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ с точки зрения наблюдателя, смещающегося и вращающегося вместе с частицей жидкости. Сохраняя только первые два члена ряда Тейлора (это означает, что рассматриваемое течение полностью установившееся), получаем определяющее уравнение жидкости второго порядка:

$$\boldsymbol{\tau} = -\alpha_1\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \alpha_2\frac{\mathscr{D}\dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\mathscr{D}t} - \alpha_{11}(\dot{\boldsymbol{\gamma}}\dot{\boldsymbol{\gamma}}) - \cdots \tag{6.3-4}$$

где α_i — константы, зависящие от G_1, G_{11}, ...

В случае установившихся сдвиговых течений (6.3-4) превращается в уравнение Криминейла—Эриксена—Филби (КЭФ):

$$\boldsymbol{\tau} = -\eta\dot{\boldsymbol{\gamma}} - \left(\frac{1}{2}\psi_1 + \psi_2\right)(\dot{\boldsymbol{\gamma}}\dot{\boldsymbol{\gamma}}) + \frac{1}{2}\psi_1\frac{\mathscr{D}\dot{\boldsymbol{\gamma}}}{\mathscr{D}t} \tag{6.3-5}$$

Здесь η, ψ_1 и ψ_2 — соответственно функции вязкости, первой и второй разности нормальных напряжений, зависящие от величины второго инварианта тензора скоростей деформаций $\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}})}$. Поскольку во многих процессах переработки полимеров сдвиговые течения — установившиеся, а функции η, ψ_1 и ψ_2 играют важную роль в физике полимеров, уравнение КЭФ будет ниже подробно проанализировано. Если ψ_1 и ψ_2 положить равными нулю, уравнение КЭФ превращается в уравнение обобщенной ньютоновской жидкости (ОНЖ):

$$\boldsymbol{\tau} = -\eta\dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{6.3-6}$$

Если в (6.3-6) считать вязкость постоянной, получим уравнение несжимаемой ньютоновской жидкости (6.2-1):

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu\dot{\boldsymbol{\gamma}}$$

2. Если в ряде (6.3-1) сохранить только первый член, получим определяющее уравнение Годдарда—Миллера (ГМ) [17]:

$$\boldsymbol{\tau} = -\int_{-\infty}^{t} G(t - t')\,\dot{\boldsymbol{\Gamma}}\,dt' \tag{6.3-7}$$

Как следует из (6.3-2) и (6.3-3), при малых деформациях $\dot{\boldsymbol{\Gamma}} = \dot{\boldsymbol{\gamma}}$, и уравнение ГМ превращается в уравнение линейной вязкоупругости (ЛВУ):

$$\boldsymbol{\tau} = -\int_{-\infty}^{t} G(t - t')\,\dot{\boldsymbol{\gamma}}\,dt' \tag{6.3-8}$$

Здесь $G(t-t')$ — релаксационный модуль. Его конкретный вид зависит от механической модели, используемой для описания реального линейного вязкоупругого поведения. Например, для одного максвелловского элемента, состоящего из соединенных последовательно пружины G и поршня η_0, получим определяющее уравнение в виде:

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_0\,d\boldsymbol{\tau}/dt = -\eta_0\dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{6.3-9}$$

Здесь $\lambda_0 = \eta_0/G$. При $\lambda_0 = 0$ ($G \to \infty$) получаем определяющее уравнение ньютоновской несжимаемой жидкости (6.2-1).

В уравнение Годдарда—Миллера, записанное в «вмороженной» системе координат, можно вводить конкретные формы релаксационного модуля. Так, для единичного максвелловского элемента получим:

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_0\frac{\mathscr{D}\boldsymbol{\tau}}{\mathscr{D}t} = -\eta_0\dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{6.3-10}$$

Это так называемое уравнение Зарембы—Фромма—Де Витта (ЗФД) (см. сноску на с. 141).

Как было ранее установлено, определяющее уравнение простой жидкости может быть записано в виде суммы интегральных функционалов в конвективных координатах [1b, 14, 15]:

$$\boldsymbol{\tau} = -\int_{-\infty}^{t} G_1(t - t')\,\boldsymbol{\gamma}^{[1]'} - \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t} G_2(t - t',\ t - t'') \times$$
$$\times\,[\boldsymbol{\gamma}^{[1]'}\cdot\boldsymbol{\gamma}^{[1]''} + \boldsymbol{\gamma}^{[1]''}\cdot\boldsymbol{\gamma}^{[1]'}]\,dt'\,dt'' - \cdots \tag{6.3-11}$$

где G_1, G_2 — материальные функции; $\boldsymbol{\gamma}^{[1]}$ — записанный в деформируемых координатах ковариантный тензор скоростей деформации; $\boldsymbol{\gamma}^{[1]'}$ и $\boldsymbol{\gamma}^{[1]''}$ — его ковариантные производные.

Для контравариантного тензора скоростей деформации $\boldsymbol{\gamma}_{[1]}$ можно записать аналогичный ряд [1b]:

$$\boldsymbol{\tau} = -\int_{-\infty}^{t} G^1(t - t')\,\boldsymbol{\gamma}'_{[1]}\,dt' - \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{t} G^2(t - t',\ t - t'') \times$$
$$\times\,[\boldsymbol{\gamma}'_{[1]}\cdot\boldsymbol{\gamma}''_{[1]} + \boldsymbol{\gamma}''_{[1]}\cdot\boldsymbol{\gamma}'_{[1]}]\,dt''\,dt' - \cdots \tag{6.3-12}$$

где G^1, G^2 — материальные функции.

Как и в случае (6.3-1), уравнения (6.3-11) и (6.3-12) практически нельзя использовать. Но с уравнениями (6.3-11) и (6.3-12) можно поступить так же, как с (6.3-1), получив из них полезные определяющие уравнения (см. ссылку [1], рис. 9.5-3 и табл. 9.4-1). Для этого существуют два пути.

1. Для большинства установившихся течений можно $\boldsymbol{\gamma}^{[1]}$ или $\boldsymbol{\gamma}_{[1]}$ разложить в ряд при $t = t'$ и получить определяющее уравнение жидкости второго порядка в конвективной системе координат. Если рассматривать установившиеся сдвиговые течения, получим уравнение КЭФ, которое в свою очередь превращается в ОНЖ, если $\psi_1 = \psi_2 = 0$, и в уравнение ньютоновской жидкости, если дополнительно считать вязкость постоянной.

2. Полагая G_2, G_3, ... или G^2, G^3, ... равными нулю, из (6.3-11) и (6.3-12) получаем уравнения типа ГМ, например так называемое уравнение Олдройда [18] — Валтерса [19] — Фредриксона [20]:

$$\boldsymbol{\tau} = -\int_{-\infty}^{t} G(t-t')\,\boldsymbol{\gamma}'_{[1]}\,dt' \tag{6.3-13}$$

Интегрируя (6.3-13) по частям, получаем уравнение эластической жидкости Лоджа [3]:

$$\boldsymbol{\tau} = \int_{-\infty}^{t} M(t-t')\,\boldsymbol{\gamma}'_{[0]}\,dt' \tag{6.3-14}$$

где $M(t-t') = dG(t-t')/dt$; $\boldsymbol{\gamma}_{[0]}$ — контравариантный тензор деформаций в деформируемой системе координат.

При малых деформациях уравнение (6.3-13) превращается в уравнения ЛВУ (6.3-8) и (6.3-9) ($\boldsymbol{\gamma}_{[1]} = \dot{\boldsymbol{\gamma}}$). При больших деформациях, вводя в (6.3-13) выражение $G(t-t')$ конкретного вида, можно получить обобщенные модели линейной вязкоупругости в деформируемой системе координат. Если, как и раньше, использовать один максвелловский элемент, можно получить следующий аналог (6.3-10):

$$\boldsymbol{\tau} + \lambda_0 \boldsymbol{\tau}_{[1]} = -\eta_0 \dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{6.3-15}$$

Здесь $\boldsymbol{\tau}_{[1]}$ — производная по времени в конвективной системе координат [1b], равная *:

$$\boldsymbol{\tau}_{[1]} = \frac{D}{Dt}\boldsymbol{\tau} - [(\nabla \boldsymbol{v})^{\mathrm{T}} \cdot \boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{\tau} \cdot (\nabla \boldsymbol{v})] \tag{6.3-16}$$

Вместе с выражением производной (6.3-16) уравнение (6.3-15) представляет собой реологическое уравнение Уайта—Метцнера, которое часто используют в качестве модели нелинейной вязкоупругости. Естественно, при малых деформациях $\boldsymbol{\tau}_{[1]} = d\boldsymbol{\tau}/dt$ и (6.3-15) превращается в уравнение максвелловской жидкости (6.3-9). Наконец, ряд широко используемых определяющих уравнений получают, конкретизируя вид функций G^1, G^2, ... (или M_1, M_2, ...), вместо того чтобы вводить конкретный вид только G^1, а G^2, ... считать равными нулю. Более того, в этих уравнениях полагают M_i функциями, зависящими от инвариантов тензоров деформаций и скоростей деформаций; имеются экспериментальные данные, доказывающие существование таких зависимостей [21]. Вот некоторые примеры интегральных определяющих уравнений в деформируемой системе координат: определяющее уравнение Бернштейна—Керсли—Запаса (БКЗ) [22]:

$$\boldsymbol{\tau} = \int_{-\infty}^{t} \left[M_1\left(t-t',\ \mathbf{I}_{\boldsymbol{\gamma}'_{[0]}},\ \mathbf{II}_{\boldsymbol{\gamma}'_{[0]}}\right)\boldsymbol{\gamma}'_{[0]} + M_2\left(t-t',\ \mathbf{I}_{\boldsymbol{\gamma}'_{[0]}},\ \mathbf{II}_{\boldsymbol{\gamma}'_{[0]}}\right)\left(\boldsymbol{\gamma}'_{[0]}\cdot\boldsymbol{\gamma}'_{[0]}\right)\right] dt' \tag{6.3-17}$$

уравнения Богью [23], Бёрда—Керри [24] или Чена—Богью [25] (в зависимости от конкретного вида функции M от $\mathbf{II}_{\dot{\gamma}}$)

$$\boldsymbol{\tau} = \int_{0}^{t} M\left[t-t',\ \mathbf{II}_{\dot{\gamma}}(t')\right]\left[\left(1+\frac{\varepsilon}{2}\right)\boldsymbol{\gamma}'_{[0]} - \frac{\varepsilon}{2}\boldsymbol{\gamma}^{[0]\prime}\right] dt' \tag{6.3-18}$$

где ε — константа.

Мы попытались кратко рассмотреть взаимосвязь некоторых определяющих уравнений, которые широко применяются для описания свойств расплавов и растворов полимеров. Ни одно из них количественно не описывает всех особенностей реологического поведения этих сред. Одни из них лучше, чем другие, зато их применение для решения задач вместе с уравнением движения более затруднительно. В табл. 6.1 кратко суммированы возможности предсказания реологических эффектов с помощью упомянутых уравнений, а также некоторых других.

Таблица 6.1. Некоторые определяющие уравнения, применяемые для описания свойств полимерных расплавов и возможности предсказания с их помощью реологических эффектов

Уравнение	$\eta(\dot{\gamma})$	$\psi_1(\gamma),\ \psi_2(\gamma)$	Максимумы на кривых зависимости напряжения от времени	Вязкоупругое поведение
Для ньютоновской жидкости (5.1-32)	Константа	Нуль	Нет	Нет
Все ОНЖ (разд. 6.5)	Вид функции $\eta(\dot{\gamma})$ зависит от модели	»	»	»
ЛВУ (6.3-8)	Константа	»	»	Линейное вязкоупругое поведение при малых деформациях

* Верхний индекс «т» в уравнении (6.3-16) означает операцию транспортирования тензора. — *Прим. пер.*

Продолжение табл. 6.1

Уравнение	$\eta(\dot{\gamma})$	$\psi_1(\gamma)$, $\psi_2(\gamma)$	Максимумы на кривых зависимости напряжения от времени	Вязкоупругое поведение
ГМ (6.3-7)	Можно получить хорошее совпадение с экспериментом	$\psi_2 = 0{,}5\psi_1$; $\psi_1 = f(\eta)$	Есть, с последующими не наблюдаемыми экспериментально колебаниями	Предсказывает нелинейное поведение в форме $G(t-t')$, определяемой из ЛВУ
Для жидкости второго порядка	Константа	ψ_i — константы, зависящие одна от другой	Нет	Нет
КЭФ (6.3-5)	Не определяется (любая)	Не определяется (любая)	»	»
Для вязкоэластической жидкости Лоджа (6.3-14)	Константа	ψ_1 — константа; $\psi_2 = 0$	Нет, предсказывает увеличение растягивающих напряжений	Есть
Уайта—Метцнера (6.3-15), (6.3-16)	»	ψ_1 — константа; $\psi_2 = 0$	Нет	»
ЭФД (6.3-10)	Резко падает для одного элемента; лучше согласуется с экспериментом при нескольких элементах	$\psi_2 = -0{,}5\psi_1$; $\psi_1 = f(\dot{\gamma})$	Есть, с последующими не наблюдаемыми экспериментально колебаниями	Есть, зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ и $\eta'(\omega)$, а также $\psi_1(\dot{\gamma})$ и $\eta''(\omega)$ одинаковы. Дает полуколичественно правильные результаты
БКЗ (6.3-17)	Предсказывает $\eta(\dot{\gamma})$	$\psi_1 = f(\dot{\gamma})$ и зависит от $\eta(\dot{\gamma})$. Этот результат полуколичественно согласуется с экспериментом	Есть	Есть
Богью (Бёрда—Керри) (6.3-18)	Хорошее совпадение с экспериментом. Зависит от вида функции M	Хорошее совпадение. Зависит от вида функции M	»	»

В последующих трех разделах будут обсуждены три из упомянутых реологических уравнений: ЛВУ, ОНЖ и КЭФ. Первое вскрывает вязкоупругую природу поведения расплавов полимеров; различные частные виды второго широко применяются для решения задач по переработке полимеров; с помощью третьего уравнения можно предсказывать разности нормальных напряжений в установившихся сдвиговых течениях, что полезно в вискозиметрии.

6.4. Линейная вязкоупругость

В разд. 6.3 было введено определяющее уравнение линейной вязкоупругости (6.3-8), рассмотрено его происхождение и возможное применение. Там же показано, что релаксационный модуль $G(t)$ зависит от механической модели, которая применяется для конкретизации общего уравнения ЛВУ. Рассмотрим этот вопрос более детально.

Вполне логично предположить, что линейное вязкоупругое поведение можно описать (по крайней мере, качественно), если представить, что среда имеет двойственную природу и обладает свойствами ньютоновской вязкой жидкости и твердого упругого тела Гука. Эта идея может быть выражена с помощью простой механической модели, изображенной на рис. 6.5. Если, например, в максвелловском элементе происходит релаксация напряжений ($\gamma = 0$ при $t < 0$, $\gamma = \gamma_0$ при $t > 0$), то их зависимость от времени имеет вид (см. Задачу 6.1):

$$\tau(t) = \gamma_0 G e^{-t/\lambda} \qquad (6.4\text{-}1)$$

где время релаксации λ представляет собой отношение «вязкости» и «модуля» элементов модели Максвелла. Уравнение (6.4-1) можно использовать для определения зависящего от времени (релаксирующего) модуля:

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} = Ge^{-t/\lambda} \qquad (6.4\text{-}2)$$

Здесь $G(t)$ — константа в экспериментах по релаксации, т. е. она не зависит от уровня напряжений. Это происходит потому, что максвелловский элемент представляет собой линейную систему.

Аналогично, если испытывается на ползучесть ($\tau = 0$ при $t < 0$, $\tau = \tau_0$ при $t > 0$) элемент Фойхта, зависящая от времени деформация имеет вид (см. Задачу 6.3):

$$\gamma(t) = \tau_0 \frac{1}{G}\left(1 - e^{-t/\lambda}\right) \qquad (6.4\text{-}3)$$

Можно ввести не зависящую от эксперимента функцию времени — податливость:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} = \frac{1}{G}\left(1 - e^{-t/\lambda}\right) \qquad (6.4\text{-}4)$$

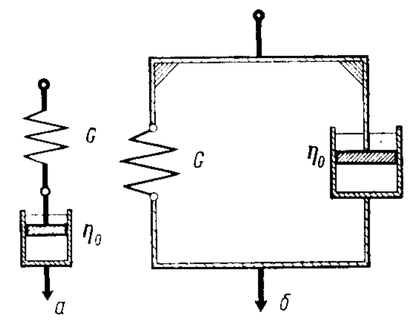


Рис. 6.5. Модели Максвелла (*а*) и Фойхта (*б*).

Релаксация напряжений и ползучесть линейных несшитых полимеров только качественно описываются с помощью моделей Фойхта и Максвелла даже при малых напряжениях и деформациях, когда эти материалы линейно вязкоупруги. Рис. 6.6 иллюстрирует сходство и разницу между экспериментом и теорией. Основное отличие состоит в том, что предсказываемая теорией реакция материала на приложенные извне воздействия описывается простой экспоненциальной зависимостью от времени $G(t)$ и $J(t)$, в то время как из рис. 6.6 видно, что экспериментально наблюдаемые значения $G(t)$ и $J(t)$ удовлетворительно аппроксимируются лишь суммой экспонент типа встречающихся в уравнениях (6.4-2) и (6.4-4). Таким образом

$$G(t)_{\text{эксп}} \approx \sum_{i=1}^{N} G_i e^{-t/\lambda_i} \qquad (6.4\text{-}5) \qquad J(t)_{\text{эксп}} \approx \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{G_i}\left(1 - e^{-t/\lambda_i}\right) \qquad (6.4\text{-}6)$$

В двух приведенных уравнениях предполагается, что спектры времен релаксации и ретардации дискретны. Физически концепция дискретной спектральной реакции на внешние воздействия достаточно разумна. Она означает, что система деформированных гибких полимерных цепей возвращается в конформационное состояние, в котором она имеет максимальную энтропию по большому набору (N) типов молекулярных движений, часть из которых происходит быстро (малые λ), а часть — медленно. Наибольшее время релаксации, по-видимому, представляет собой характерное время перестройки цепи в целом или системы цепей. Но в механике сплошных сред дискретные молекулярные системы аппроксимируются непрерывными моделями, поэтому, исходя из предыдущих соображений, дискретные спектры можно преобразовать в непрерывные следующим образом:

$$G(t)_{\text{эксп}} = \int_0^{\infty} G(\lambda)\, e^{-t/\lambda}\, d\lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln\lambda)\, e^{-t/\lambda}\, d(\ln\lambda) \qquad (6.4\text{-}7)$$

$$J(t)_{\text{эксп}} = \int_0^{\infty} J(\lambda)\left(1 - e^{-t/\lambda}\right) d\lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} Y(\ln\lambda)\left(1 - e^{-t/\lambda}\right) d(\ln\lambda) \qquad (6.4\text{-}8)$$

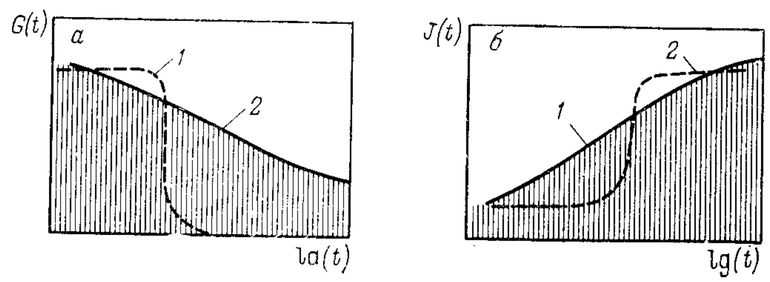


Рис. 6.6. Экспериментально наблюдаемые у гибкоцепных несшитых полимеров (кривые *1*) и предсказываемые моделью (кривые *2*):

а — релаксация напряжений (модель Максвелла); *б* — ползучесть (модель Фойхта).

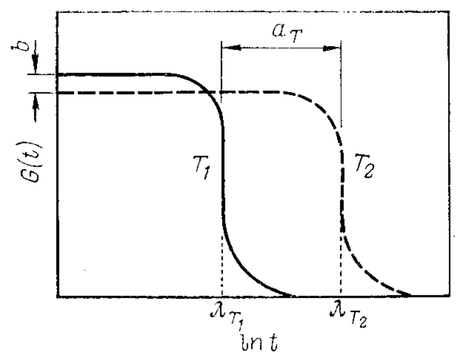


Рис. 6.7. Иллюстрация температурно-временной суперпозиции для максвелловской модели в экспериментах по релаксации напряжений.

где $G(\lambda)$, $H(\ln\lambda)$ — непрерывные спектры времен релаксации; $J(\lambda)$, $Y(\ln\lambda)$ — непрерывные спектры времен ретардации.

Дискретные или непрерывные спектры гибкоцепных несшитых полимеров определяются по уравнениям (6.4-5) и (6.4-6) или (6.4-7) и (6.4-8) соответственно из экспериментов по релаксации и ползучести при малых напряжениях и деформациях. Для расчетов используют графические и приближенные методы [26].

Тот факт, что для линейных вязкоупругих сред релаксация или ползучесть зависят от $e^{-t/\lambda}$ независимо от того, берется ли одно значение λ, дискретный ряд или непрерывный спектр, приводит к заключению, что влияние температуры и времени на эти процессы эквивалентно. Это объясняется зависимостью времен релаксации или ретардации от температуры. Считая, что вязкость зависит от температуры по закону Аррениуса, а модуль, как предсказывает теория высокоэластичности резин, в гораздо меньшей степени — линейно, получаем:

$$\lambda = \frac{\mu}{G} = \frac{Ce^{\Delta E/RT}}{G_0\rho T} \approx C_0 e^{\Delta E/RT} \qquad (6.4\text{-}9)$$

Поэтому величина $t/\lambda = 1/\mathrm{De}$ зависит от абсолютной температуры, т. е. постоянства De при больших временах можно добиться, понизив температуру или повысив λ, а при коротких временах воздействия — повысив температуру. Температурно-временную эквивалентность можно выразить следующим образом: чем ниже температура гибкоцепного полимера, тем медленнее в нем развиваются процессы ползучести и релаксации, и наоборот. На рис. 6.7 этот принцип иллюстрируется графически на примере релаксации максвелловской модели. Если предположить *, что ΔE одинаково для всех λ, то принцип температурно-временной эквивалентности будет выполняться для любых линейных вязкоупругих сред с дискретными или непрерывными спектрами времен релаксации.

Экспериментально полученные кривые релаксации напряжений при малых деформациях или кривые ползучести при малых напряжениях можно совместить, сдвигая их вдоль оси времени, в одну обобщенную кривую (релаксации или ползучести) [27].

Фактор сдвига a_T, представляющий собой отношение времен релаксации при двух различных температурах, для аморфных поли-

* Это предположение основано на экспериментальных фактах, особенно для полимеров парафинового ряда, как показано С. Кластоном, К. Дж. Лайдлером и Х. Эйрингом в работе *K. J. Laidler, H. Eyring*, Theory of Rait Processes, Mc Grow-Hill, New York, 1941, ch. 9.

меров в интервале $T_g < T < T_g + 100$ K рассчитывается с помощью следующего эмпирического соотношения:

$$\lg a_T = \frac{-17{,}44\,(T - T_g)}{51{,}6 + (T - T_g)} \qquad (6.4\text{-}10)$$

В этом уравнении, известном как уравнение Вильямса—Лэндела—Ферри (ВЛФ) [28], для каждого материала температурой приведения является его T_g. Две числовые константы зависят от доли свободного объема при T_g. Поскольку фактор сдвига есть отношение времен релаксации при двух температурах, используя (6.4-9), получаем следующее соотношение для вязкости при низких скоростях деформации:

$$\lg a_T = \lg \frac{\lambda}{\lambda_{T_g}} \approx \lg \frac{\mu}{\mu_{T_g}} \qquad (6.4\text{-}11)$$

Уравнение ВЛФ можно использовать для предсказания величины вязкости только в области $T_g < T < T_g + 100$ °C. Большинство полимеров перерабатывается при температурах выше $T_g + 100$ °C. Важное исключение представляет собой непластифицированный ПВХ с $T_g = 87$ °C. Этот полимер из-за его склонности к термодеструкции перерабатывают при температуре меньшей, чем $T_g + 100$ °C. Определяя фактор сдвига из уравнения ВЛФ, следует обращать особое внимание на то, чтобы использовать значение вязкостей, определенных при нулевых скоростях сдвига, или выбирая точные значения T_g.

Пример 6.1. Предсказание температурной зависимости вязкости по уравнению ВЛФ.

Коллинз и Метцнер приводят следующие значения вязкости непластифицированного ПВХ относительно низкой молекулярной массы *:

T, °C	Вязкость, Па·с при $\dot\gamma \to 0$	при $\dot\gamma = 10$ с$^{-1}$
190	$4{,}2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
160	$1{,}0 \cdot 10^5$	$3{,}5 \cdot 10^4$

Насколько соотношение между вязкостями при двух температурах соответствует уравнению ВЛФ?

Жесткий ПВХ имеет температуру стеклования $T_g = 87$ °C, и из уравнения (6.4-10) получаем:

$$a_{T=160\,^\circ\mathrm{C}} = \lg \frac{\eta_{160}}{\eta_{87}} = \frac{(-17{,}44)\cdot 73}{51{,}6 + 73} = -10{,}2$$

$$a_{T=190\,^\circ\mathrm{C}} = \lg \frac{\eta_{190}}{\eta_{87}} = \frac{(-17{,}44)\cdot 103}{51{,}6 + 103} = -11{,}6$$

Вычтя из первого уравнения второе, получим, что уравнение ВЛФ предсказывает следующее отношение вязкостей:

$$\eta_{160}/\eta_{190} = 25{,}3$$

Экспериментальные значения, согласно приведенным выше данным при нулевой скорости сдвига и при 10 с$^{-1}$ равны соответственно 23,8 и 11,7. Таким образом, при очень малых скоростях сдвига уравнение ВЛФ правильно предсказывает температурную зависимость вязкости; при скоростях, реализуемых при переработке полимеров, совпадение с экспериментом плохое: теория предсказывает более резкое изменение вязкости.

* Polym. Eng. Sci., **10**, 57 (1970).

Вернемся снова к уравнению линейной вязкоупругости (6.3-8) и поставим следующий вопрос: каковы напряжения в случае вискозиметрического течения с $v_1 = \dot\gamma x_2$, $v_2 = 0$ и $v_3 = 0$? Для простоты рассмотрим один максвелловский элемент, т. е. $G(t - t') = Ge^{-(t-t')/\lambda}$. При таком течении, как следует из формул, приведенных на с. 106, тензор скоростей деформаций имеет вид *:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \begin{pmatrix} 0 & \dot\gamma & 0 \\ \dot\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Соответственно, тензор напряжений равен *:

$$\boldsymbol{\tau} = -\int_0^t Ge^{-t/\lambda}e^{+t'/\lambda} \begin{pmatrix} 0 & \dot\gamma & 0 \\ \dot\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} dt' \qquad (6.4\text{-}12)$$

$$\boldsymbol{\tau} = -Ge^{-t/\lambda} \begin{pmatrix} 0 & \dot\gamma & 0 \\ \dot\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int_0^t e^{+t'/\lambda}\, dt' \qquad (6.4\text{-}13)$$

$$\boldsymbol{\tau} = -\mu \begin{pmatrix} 0 & \dot\gamma & 0 \\ \dot\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} e^{-t/\lambda}e^{+t'/\lambda}\Big|_{t'=0}^{t'=t} = -\mu \begin{pmatrix} 0 & \dot\gamma & 0 \\ \dot\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (1 - e^{-t/\lambda}) \qquad (6.4\text{-}14)$$

Таким образом, согласно уравнению ЛВУ при вискозиметрических течениях существуют только сдвиговые напряжения $\tau_{12} = \tau_{21}$, которые асимптотически стремятся к значению $-\mu\dot\gamma$. Поведение вязкоупругих сред при установившихся режимах течения ньютоновское, поскольку — $\tau_{12}/\dot\gamma = \mu$.

Расплавы полимеров ведут себя как ньютоновские жидкости только при очень малых скоростях сдвига. Более того, как указывалось в разд. 6.3, уравнения ЛВУ ограничиваются очень малыми деформациями. При более высоких скоростях деформаций и при больших деформациях применяются нелинейные определяющие уравнения вязкоупругости типа рассмотренных в разд. 6.3 уравнений ЗФД, Уайта—Метцнера, ГМ, БКЗ, Лоджа или Богью. Только с помощью более сложных уравнений удается полуколичественно описать реологическое поведение расплавов полимеров, остальные согласуются с экспериментом лишь качественно. Тем не менее теория линейной вязкоупругости полезна по следующим соображениям: 1) она дает возможность понять, почему полимеры проявляют вязкоупругое поведение, а также качественно показывает тенденции зависимости их механических свойств от времени; 2) она объясняет наблюдаемую экспериментально температурно-временную эквива-

* Нижний предел интеграла не $-\infty$, а нуль, так как течение начинается при $t = 0$.

лентность механических свойств полимеров; 3) она может быть применена для интерпретации результатов опытов по релаксации напряжений, ползучести и динамических испытаний. Последний метод, в котором образец полимера деформируют по синусоидальному закону $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$, является особенно полезным средством разделения реакции среды на упругую и вязкую. Отношение вязких напряжений к упругим представляет собой меру диссипации энергии за единицу времени. В Примере 6.2 рассмотрено поведение линейной вязкоупругой среды при динамических воздействиях, а также обсуждается полезность этого метода.

Пример 6.2. Малоамплитудные колебания линейного вязкоупругого тела

Вычислим реакцию линейного вязкоупругого тела на приложенные синусоидально сдвиговые деформации. Используем определяющее уравнение (6.3-8):

$$\tau(t) = -\int_{-\infty}^{t} G(t-t') \frac{d\gamma}{dt'} dt'$$

где

$$\frac{d\gamma}{dt'} = \gamma_0 \omega \cos \omega t'$$

Пусть спектр времен релаксации непрерывен, т. е.

$$G(t-t') = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \lambda)\, e^{-(t-t')/\lambda}\, d(\ln \lambda$$

Подставив выражение для спектра в определяющее уравнение, получим:

$$\tau(t) = -\int_{-\infty}^{t} \left[\int_{-\infty}^{\infty} H(\ln \lambda)\, e^{-t'/\lambda} e^{+t'/\lambda}\, d(\ln \lambda) \right] \gamma_0 \omega \cos \omega t'\, dt' =$$

$$= -\omega \gamma_0 \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln \lambda)\, e^{-t/\lambda} \left[\int_{-\infty}^{t} e^{t'/\lambda} \cos \omega t'\, dt' \right] d(\ln \lambda) =$$

$$= -\gamma_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\ln \lambda)}{1+\omega^2\lambda^2} (\omega\lambda \cos \omega t + \omega^2\lambda^2 \sin \omega t)\, d(\ln \lambda) =$$

$$= -\gamma_0 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\ln \lambda)\, \omega^2\lambda^2}{1+\omega^2\lambda^2} d(\ln \lambda) \right] \sin \omega t - \gamma_0 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\ln \lambda)\, \omega\lambda}{1+\omega^2\lambda^2} d(\ln \lambda) \right] \cos \omega t$$

Как видно из полученного результата, напряжение отстает во времени от приложенной деформации и состоит из двух слагаемых: чисто вязкого и чисто упругого (рис. 6.8).

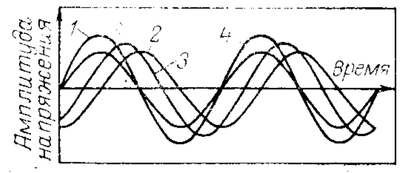
Полезно ввести следующие величины, связанные с динамическими испытаниями *:

---

* Величины ω и λ входят в формулы только в виде произведения — это просто другая форма принципа температурно-временной эквивалентности.

Рис. 6.8. Схема зависимости напряжения от времени при синусоидальной деформации:

1 — упругое твердое тело; *2* — чисто вязкая жидкость; *3* — вязкоупругая жидкость; *4* — приложенная деформация.



динамический модуль упругости (совпадает по фазе с приложенной деформацией)

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\ln \lambda)\, \omega^2\lambda^2}{1+\omega^2\lambda^2} d(\ln \lambda)$$

динамический модуль потерь (находится в противофазе с приложенной деформацией)

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\ln \lambda)\, \omega\lambda}{1+\omega^2\lambda^2} d(\ln \lambda)$$

тангенс угла потерь или диссипативный фактор (отношение диссипированной за один цикл механической энергии к запасенной)

$$\operatorname{tg} \delta = G''/G'$$

По изменению G', G'' и $\operatorname{tg} \delta$ могут быть обнаружены движения различных элементов структуры при различных частотах и температурах.

6.5. Обобщенная ньютоновская жидкость (ОНЖ)

ОНЖ представляет собой объединенную группу уравнений, построенных эмпирически, полуэмпирически или вытекающих из молекулярных теорий, предназначенных описывать неньютоновское (зависящее от сдвига) поведение жидкости. Этими определяющими уравнениями охватываются различные способы описания зависимости вязкости от скорости сдвига. Имеется только одно общее требование. Поскольку вязкость—скаляр, она должна быть функцией только трех (скалярных) инвариантов тензора $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$.

Для несжимаемой жидкости $\mathbf{I}_{\dot\gamma} = 2(\nabla \cdot \boldsymbol{v}) = \Sigma_i \dot\gamma_{ii} = 0$. При сдвиговых течениях $\mathbf{III}_{\dot\gamma} = \det \dot\gamma = \Sigma_i \Sigma_j \Sigma_k \dot\gamma_{ij} \dot\gamma_{jk} \dot\gamma_{ki} = 0$ и даже для течений, близких к сдвиговым, зависимостью η от $\mathbf{III}_{\dot\gamma}$ можно пренебречь. Неньютоновская вязкость, таким образом, будет зависеть только от второго инварианта $\mathbf{II}_{\dot\gamma} = (\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}) = \Sigma_i \Sigma_j \dot\gamma_{ij} \dot\gamma_{ji}$. Практически вместо $\mathbf{II}_{\dot\gamma}$ предпочитают применять модуль $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$, определяемый как

$$\dot\gamma = \sqrt{\frac{1}{2} \mathbf{II}_{\dot\gamma}} \qquad (6.5\text{-}1)$$

В простых сдвиговых течениях $v_1 = f(x_2)$, $v_2 = 0$, $v_3 = 0$ и модуль $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ есть просто скорость сдвига ($\dot\gamma = |\dot\gamma_{21}|$).

С учетом сделанных выше замечаний рассмотрим теперь некоторые широко применяемые эмпирические уравнения $\eta = \eta(\dot\gamma)$ и $\eta = \eta(\tau)$, где τ — модуль $\boldsymbol{\tau}$.

Степенная жидкость

Эмпирическая модель степенной жидкости была предложена Оствальдом и Вейлом [29]. Суть ее можно понять, если построить зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ (рис. 6.9) в логарифмических координатах. В интервале скоростей сдвига $10 < \dot{\gamma} < 10^3$ с$^{-1}$ график этой зависимости — прямая линия. Ее аналитическое выражение:

$$\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1} \tag{6.5-2}$$

где m (Па·с^n) обычно называют коэффициентом консистенции; n — безразмерный показатель степени.

Отсюда можно заключить, что определяющее уравнение степенной жидкости имеет вид:

$$\boldsymbol{\tau} = -m\dot{\gamma}^{n-1}\dot{\boldsymbol{\gamma}} = -m\left[\sqrt{\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{\gamma}}:\dot{\boldsymbol{\gamma}})}\right]^{n-1}\dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{6.5-3}$$

Параметр m зависит от температуры по закону Аррениуса

$$m = m_0 \exp\left[\frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \tag{6.5-4}$$

где m_0 — значение m при T_0; ΔE — энергия активации вязкого течения.

Для удобства расчетов часто применяют более простое соотношение:

$$m = m_0 e^{-a(T-T_0)} \tag{6.5-5}$$

где a — эмпирический параметр.

Уравнение (6.5-5) выполняется хорошо в сравнительно узких температурных интервалах. От гидростатического давления m зависит экспоненциально. Обзор работ по этому вопросу был дан недавно Голдбаттом и Портером [30].

Важно еще раз подчеркнуть, что в рассмотренном выше соотношении, как и в других неньютоновских определяющих уравнениях, вязкость зависит от полного тензора $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ [от его второго инварианта $(\dot{\boldsymbol{\gamma}}:\dot{\boldsymbol{\gamma}})$]. Это означает, что вязкость есть функция всех градиентов скорости, а не только одного, выделяемого при построении уравнения баланса количества движения.

Строго говоря, (6.5-3) — эмпирическое определяющее уравнение, предназначенное для предсказания реологического поведения при установившихся вискозиметрических течениях. Оно не предсказывает ни разностей нормальных напряжений, ни вязкоупругого поведения типа релаксации напряжений. Более того, как видно

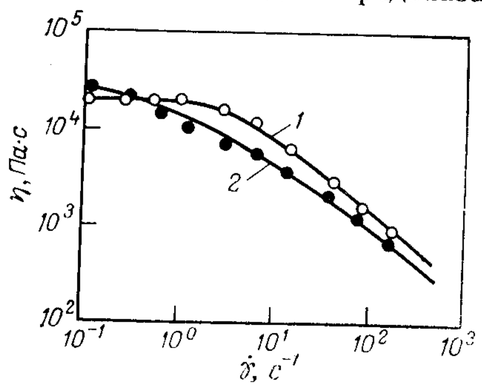


Рис. 6.9. Зависимость вязкости от скорости сдвига при 180 °С в двойных логарифмических координатах:

1 — ПС с узким ММР; *2* — ПС с широким ММР.

из рис. 6.9, показатель степени n непостоянен и стремится к единице при $\dot{\gamma} \to 0$ (ньютоновская область). По поводу степенного закона и кривых течения, показанных на рис. 6.9, можно сделать следующие замечания.

1. Верхний предел ньютоновской области зависит от $\overline{M}_w$ и температуры расплава. Приближенно он равен $\dot{\gamma} = 10^{-2}$ с$^{-1}$. Важные исключения составляют полиамид и полиэтилентерефталат (ПЭТФ), которые остаются ньютоновскими жидкостями при высоких скоростях сдвига.

2. Этот верхний предел снижается с ростом $\overline{M}_w$ и расширением молекулярно-массового распределения при фиксированной $\overline{M}_w$, а также с уменьшением температуры расплава. В грубом приближении считают, что граница ньютоновского поведения соответствует равенству единице числа Деборы.

3. При расчете течений под давлением при $0 \leqslant \dot{\gamma} \leqslant \dot{\gamma}_{max}$ помощью модели степенной жидкости при очень низких скоростях сдвига возникают ошибки, если полагать, что $n \neq 1$ [31] (см. Задачу 6.6).

4. Переход от ньютоновского течения к неньютоновскому (описываемому моделью степенной жидкости) растянут у полидисперсных полимеров и носит скачкообразный характер у монодисперсных.

5. Угол наклона кривой зависимости вязкости от скорости сдвига в области, где выполняется степенной закон, постоянен лишь приближенно, он уменьшается с ростом скорости сдвига. Таким образом, уравнение степенной жидкости при фиксированном значении n точно выполняется только в ограниченной области скоростей сдвига.

Модель степенной жидкости, несмотря на ее ограниченность, является одним из наиболее широко применяемых эмпирических соотношений динамики полимерных жидкостей. Она дает неожиданно хорошие результаты даже при расчетах невискозиметрических течений и не полностью установившихся потоков.

Модель Эллиса

В этом уравнении вязкость зависит от величины напряжений сдвига [33]:

$$\frac{\eta_0}{\eta(\tau)} = 1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1} \tag{6.5-6}$$

где η_0 — вязкость при нулевой скорости сдвига (предел η при $\dot{\gamma} \to 0$); $\tau_{1/2}$ — значение напряжения сдвига при $\eta = \eta_0/2$; α — 1 — угловой коэффициент зависимости $\lg(\eta_0/\eta - 1)$ от $\lg(\tau/\tau_{1/2})$.

Определяющее уравнение имеет вид:

$$\boldsymbol{\tau} = \eta(\tau)\dot{\boldsymbol{\gamma}} \tag{6.5-7}$$

где $\eta(\tau)$ определяется из (6.5-6); $\tau = \sqrt{\frac{1}{2}\mathrm{II}_\tau}$ — модуль тензора напряжений $\boldsymbol{\tau}$; при простом сдвиговом течении это — просто напряжение сдвига ($\tau = |\tau_{21}|$).

Это определяющее уравнение менее удобно в употреблении, чем модель степенной жидкости, но более совершенно, поскольку предсказывает существование ньютоновской зависимости вязкости от скорости сдвига в области очень низких скоростей.

Модель Керри

Это соотношение также весьма удачно описывает неньютоновскую зависимость вязкости от скорости сдвига и просто в употреблении [34]:

$$\frac{\eta(\dot\gamma)-\eta_\infty}{\eta_0-\eta_\infty}=[1+(\lambda\dot\gamma)^2]^{(n-1)/2} \qquad (6.5\text{-}8)$$

Как и выше, определяющим уравнением является уравнение ОНЖ (6.3-6) с $\eta(\dot\gamma)$, задаваемой соотношением (6.5-8); η_0 — вязкость при нулевой скорости сдвига, а η_∞ — вязкость при бесконечной скорости сдвига. Последнюю, как правило, можно считать равной вязкости растворителя для растворов полимеров и равной нулю для расплавов.

Бингамовская жидкость

Это эмпирическое уравнение полуколичественно описывает реологическое поведение латексов типа полимерных эмульсий, используемых в нестекающих красках, а также паст и суспензий [36], представляющих собой реологические системы, широко распространенные в пищевой промышленности (например, кетчуп).

Бингамовская жидкость представляет собой упругое твердое тело ниже характеристического предела текучести τ_y и жидкость, когда напряжения выше этого предела:

$$\eta=\infty \text{ при } \tau\leqslant\tau_y; \qquad \eta(\dot\gamma)=\mu_0+\frac{\tau_y}{\dot\gamma} \text{ при } \tau\geqslant\tau_y \qquad (6.5\text{-}9)$$

В Приложении для ряда промышленных полимеров приведены константы моделей степенной жидкости (Эллиса и Керри), определенные из зависимостей lg η от lg $\dot\gamma$. Эксперименты проводились на капиллярном вискозиметре «Инстрон» с капиллярами $L/D=40$ и $L/D=8$. Данные при низких скоростях сдвига рассчитаны по правилу Кокса и Мерца [35] из динамических экспериментов. Это правило также обсуждается в Приложении А.

Пример 6.3. Течение степенной жидкости по трубам

Рассмотрим установившееся изотермическое ламинарное, полностью развившееся течение несжимаемой степенной жидкости в горизонтальной трубе под действием гидростатического давления, приложенного к одному из концов трубы. Требуется определить: 1) профиль скоростей; 2) объемный расход.

Р е ш е н и е 1. Поскольку течение осуществляется в трубе, используем цилиндрическую систему координат. Течение изотермическое, и жидкость несжимаема; поэтому уравнения движения, неразрывности и определяющее уравнение полностью определяют течение. Из соображений симметрии будем считать, что в направлении θ течение отсутствует и $v_\theta=0$. Движение полностью развившееся — это означает, что $\partial v_z/\partial t=0$. Уравнение неразрывности принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial r}(rv_r)=0 \qquad (6.5\text{-}10)$$

После интегрирования получается $rv_r=C$, где C — константа.

На стенке трубы $v_r=0$, и, следовательно, $C=0$ и $v_r=0$. Таким образом, имеется только одна ненулевая компонента скорости v_z, являющаяся функцией одного r. Три компоненты уравнения движения (см. с. 102) примут вид:

$$\partial P/\partial r=0; \qquad \partial P/\partial\theta=0 \qquad (6.5\text{-}11)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r(\tau_{rz})$$

Ясно, что P является функцией только z, а правая часть последнего уравнения зависит только от r, поэтому частные производные можно заменить на полные и произвести интегрирование:

$$\tau_{rz}=-\frac{r}{2}\frac{dP}{dz}+C_1 \qquad (6.5\text{-}12)$$

где C_1 — константа интегрирования.

Единственная ненулевая компонента градиента скорости в рассматриваемом течении — это dv_z/dr. Тензор скоростей деформации примет вид:

$$\dot{\boldsymbol\gamma}=\begin{pmatrix}0&0&\frac{dv_z}{dr}\\0&0&0\\\frac{dv_z}{dr}&0&0\end{pmatrix} \qquad (6.5\text{-}13)$$

Определяющее уравнение запишется как

$$\tau_{rz}=-m\dot\gamma^{n-1}\dot\gamma_{rz} \qquad (6.5\text{-}14)$$

Здесь

$$\dot\gamma=\sqrt{\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol\gamma}:\dot{\boldsymbol\gamma})}=\sqrt{\left(\frac{dv_z}{dr}\right)^2}=\left|\frac{dv_z}{dr}\right| \qquad (6.5\text{-}15)$$

После подстановки в определяющее уравнение это дает:

$$\tau_{rz}=-m\left[\left(\frac{dv_z}{dr}\right)^2\right]^{(n-1)/2}\frac{dv_z}{dr}=-m\left|\frac{dv_z}{dr}\right|^{n-1}\frac{dv_z}{dr} \qquad (6.5\text{-}16)$$

Заметим, что $\dot\gamma$ (модуль $\dot{\boldsymbol\gamma}$) — величина всегда положительная, поэтому берется абсолютное значение величины, определяющей зависимость вязкости от скорости сдвига. Из уравнения (6.5-16) следует, что при $r=0$, где $dv_z/dr=0$, $\tau_{rz}=0$ и константа C в (6.5-12) равна нулю. Из уравнений (6.5-16) и (6.5-12) получаем:

$$m\left|\frac{dv_z}{dr}\right|^{n-1}\frac{dv_z}{dr}=\frac{r}{2}\frac{dP}{dz} \qquad (6.5\text{-}17)$$

При течении в трубе * при всех r верно $dv_z/dr<0$, поэтому (6.5-17) запишется как

$$-\frac{dv_z}{dr}=\left(-\frac{r}{2m}\frac{dP}{dz}\right)^s \qquad (6.5\text{-}18)$$

где $s=1/n$.

---

* В более сложных задачах, где градиент скорости меняет знак в зависимости от координаты, для областей с разными знаками градиента получаются разные решения (см. гл. 10 и 13).

Производная $dP/dz < 0$, а возводимая в степень величина в правой части уравнения (6.5-18) положительна. Это уравнение можно проинтегрировать с граничным условием $v_z(R) = 0$:

$$v_z(r) = \frac{R}{s+1}\left(-\frac{R}{2m}\frac{dP}{dz}\right)^s\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^{s+1}\right] \tag{6.5-19}$$

Решение 2. Объемный расход получаем из (6.5-19):

$$Q = \int_0^R 2\pi r v_z\, dr = \frac{\pi R^3}{s+3}\left(-\frac{R}{2m}\frac{dP}{dz}\right)^s \tag{6.5-20}$$

Поскольку dP/dz — величина постоянная, (6.5-20) можно записать как

$$Q = \frac{\pi R^3}{s+3}\left(-\frac{R}{2m}\frac{\Delta P}{L}\right)^s \tag{6.5-21}$$

где $\Delta P = P_L - P_0$ (P_0 — давление при $z = 0$, а P_L — при $z = L$).

При $s = 1$ уравнение (6.5-21) превращается в известное уравнение Гагена — Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\mu L}(P_0 - P_L) \tag{6.5-22}$$

6.6. Уравнение Криминейла—Эриксена—Филби (КЭФ)

В разд. 6.3 было кратко рассмотрено происхождение уравнения КЭФ и уравнения, вытекающего из него. Уравнение КЭФ применяется для описания установившихся сдвиговых течений. Материальные функции η, ψ_1 и ψ_2 зависят от $\dot{\gamma}$ (модуля $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$):

$$\eta = \eta(\dot{\gamma});\quad \psi_1 = \psi_1(\dot{\gamma});\quad \psi_2 = \psi_2(\dot{\gamma}) \tag{6.6-1}$$

Поскольку постулируется, что функции вязкости в обобщенном ньютоновском и уравнении КЭФ одинаковы, полагают, что в жидкости КЭФ при установившемся вискозиметрическом течении имеется такое же поле скоростей, что и в чистовязкой жидкости. Затем реолог может поставить следующую задачу: жидкость подчиняется уравнению КЭФ, и задано поле скоростей в вискозиметрическом течении; рассчитать поле напряжений (компоненты напряжений), необходимое для поддержания этого течения. Приведенный ниже пример иллюстрирует как постановку задачи, так и метод расчета.

Пример 6.4. Уравнение состояния жидкости КЭФ. Полностью развившееся течение в трубах

Реологическое поведение жидкости описывается уравнением КЭФ. Рассчитать напряжения при установившемся течении в трубе.

Решение. Поскольку для ОНЖ и жидкости КЭФ поля скоростей одинаковы, согласно Примеру 6.3 имеем:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dot{\gamma}_{rz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma}_{rz} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для расчета напряжений по уравнению КЭФ (6.3-5) необходимо вычислить $\dot{\boldsymbol{\gamma}}\cdot\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ и $\mathscr{D}\dot{\boldsymbol{\gamma}}/\mathscr{D}t$. Сначала находим

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}}\cdot\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \begin{pmatrix} \dot{\gamma}_{rz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\gamma}_{rz}^2 \end{pmatrix}$$

затем

$$\frac{\mathscr{D}}{\mathscr{D}t}\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \frac{\partial}{\partial t}\dot{\boldsymbol{\gamma}} + (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}}) + [(\boldsymbol{\omega}\cdot\dot{\boldsymbol{\gamma}}) - (\dot{\boldsymbol{\gamma}}\cdot\boldsymbol{\omega})]$$

Поскольку течение установившееся, производная $\partial\dot{\boldsymbol{\gamma}}/\partial t = 0$. Для определения компонент тензора $\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ воспользуемся записью компонент $(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})$ в трех координатных системах:

прямоугольные координаты (x, y, z)

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{xx} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{xx} \quad (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{xy} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{yx} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{xy}$$
$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{yy} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{yy} \quad (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{yz} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{zy} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{zy}$$
$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{zz} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{zz} \quad (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{zx} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{xz} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{xz}$$

где

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla) = v_x\frac{\partial}{\partial x} + v_y\frac{\partial}{\partial y} + v_z\frac{\partial}{\partial z}$$

цилиндрические координаты (r, θ, z)

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{rr} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{rr} - \frac{v_\theta}{r}(\dot{\gamma}_{r\theta} + \dot{\gamma}_{\theta r})$$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{\theta\theta} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{\theta\theta} + \frac{v_\theta}{r}(\dot{\gamma}_{r\theta} + \dot{\gamma}_{\theta r})$$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{zz} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{zz}$$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{r\theta} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{\theta r} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{\theta r} + \frac{v_\theta}{r}(\dot{\gamma}_{rr} - \dot{\gamma}_{\theta\theta})$$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{\theta z} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{z\theta} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{\theta z} + \frac{v_\theta}{r}\dot{\gamma}_{rz}$$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{rz} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{zr} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{rz} - \frac{v_\theta}{r}\dot{\gamma}_{\theta r}$$

где

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla) = v_r\frac{\partial}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + v_z\frac{\partial}{\partial z}$$

сферические координаты (r, θ, φ)

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{rr} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\boldsymbol{\gamma}}_{rr} - \frac{2v_\theta}{r}\dot{\gamma}_{r\theta} - \frac{2v_\Phi}{r}\dot{\gamma}_{r\Phi}$$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{\theta\theta} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{\theta\theta} + \frac{2v_\theta}{r}\dot{\gamma}_{r\theta} - \frac{2v_\Phi}{r}\dot{\gamma}_{\theta\Phi}\cot\theta$$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{\Phi\Phi} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{\Phi\Phi} + \frac{2v_\Phi}{r}\,\dot{\gamma}_{r\Phi} + \frac{2v_\Phi}{r}\,\dot{\gamma}_{\theta\Phi}\cot\theta$$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{r\theta} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{\theta r} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{r\theta} + \frac{v_\theta}{r}\,(\dot{\gamma}_{rr} - \dot{\gamma}_{\theta\theta}) -$$

$$- \frac{v_\Phi}{r}\,(\dot{\gamma}_{\Phi\theta} + \dot{\gamma}_{r\Phi}\cot\theta)$$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{r\Phi} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{\Phi r} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\dot{\boldsymbol{\gamma}}_{r\Phi} - \frac{v_\theta}{r}\,\dot{\gamma}_{\theta\Phi} +$$

$$+ \frac{v_\Phi}{r}\,[(\dot{\gamma}_{rr} - \dot{\gamma}_{\Phi\Phi}) + \dot{\gamma}_{r\theta}\cot\theta]$$

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{\theta\Phi} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{\Phi\theta} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{\theta\Phi} + \frac{v_\theta}{r}\,\dot{\gamma}_{r\Phi} +$$

$$+ \frac{v_\Phi}{r}\,[\dot{\gamma}_{\theta r} + (\dot{\gamma}_{\theta\theta} - \dot{\gamma}_{\Phi\Phi})\cot\theta]$$

где

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla) = v_r\frac{\partial}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{v_\Phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\Phi}$$

Рассмотрим только одну координату:

$$(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{rz} = (\boldsymbol{v}\cdot\nabla)\,\dot{\gamma}_{rz} - \frac{v_\theta}{r}\,\dot{\gamma}_{\theta z} =$$

$$= \left(v_r\frac{\partial}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + v_z\frac{\partial}{\partial z}\right)\dot{\gamma}_{rz} - \frac{v_\theta}{r}\,\dot{\gamma}_{\theta z}$$

Так как $v_r = 0$, $v_\theta = 0$ и $\partial v_z/\partial z = 0$, в случае установившегося течения в капилляре член $(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}})_{rz} = 0$. Аналогично можно подсчитать все другие компоненты и показать, что $(\boldsymbol{v}\cdot\nabla\dot{\boldsymbol{\gamma}}) = 0$.

Ниже приведены компоненты тензора циркуляции $\boldsymbol{\omega}$ в трех координатных системах:

прямоугольные координаты (x, y, z)

$$\omega_{xy} = -\omega_{yx} = \frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

$$\omega_{yz} = -\omega_{zy} = \frac{\partial v_z}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial z}$$

$$\omega_{zx} = -\omega_{xz} = \frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x}$$

цилиндрические координаты (r, θ, z)

$$\omega_{r\theta} = -\omega_{\theta r} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_\theta) - \frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta}$$

$$\omega_{\theta z} = -\omega_{z\theta} = \frac{1}{r}\frac{\partial v_z}{\partial\theta} - \frac{\partial v_\theta}{\partial z}$$

$$\omega_{zr} = -\omega_{rz} = \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial r}$$

сферические координаты (r, θ, φ)

$$\omega_{r\theta} = -\omega_{\theta r} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_\theta) - \frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta}$$

$$\omega_{\theta\varphi} = -\omega_{\varphi\theta} = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(v_\varphi\sin\theta) - \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial\varphi}$$

$$\omega_{\varphi r} = -\omega_{r\varphi} = \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_r}{\partial\varphi} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_\varphi)$$

Тензор циркуляции для рассматриваемого течения получаем с помощью приведенных выше формул:

$$\boldsymbol{\omega} = \nabla\boldsymbol{v} - (\nabla\boldsymbol{v})^{\mathrm{T}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dot{\gamma}_{rz} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\dot{\gamma}_{rz} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\{\boldsymbol{\omega}\cdot\dot{\boldsymbol{\gamma}}\} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dot{\gamma}_{rz} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\dot{\gamma}_{rz} & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 0 & \dot{\gamma}_{rz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma}_{rz} & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{\gamma}_{rz}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\gamma}_{rz}^2 \end{pmatrix}$$

Аналогично

$$\{\dot{\boldsymbol{\gamma}}\cdot\boldsymbol{\omega}\} = \begin{pmatrix} -\dot{\gamma}_{rz}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\gamma}_{rz}^2 \end{pmatrix}$$

Далее получаем:

$$\frac{1}{2}\,[(\boldsymbol{\omega}\cdot\dot{\boldsymbol{\gamma}}) - (\dot{\boldsymbol{\gamma}} - \boldsymbol{\omega})] = \begin{pmatrix} \dot{\gamma}_{rz}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\gamma}_{rz}^2 \end{pmatrix}$$

Согласно уравнению (6.3-5) напряжения в жидкости КЭФ в случае полностью развившегося течения по капилляру имеют вид:

$$\begin{pmatrix} \tau_{rr} & \tau_{r\theta} & \tau_{rz} \\ \tau_{\theta r} & \tau_{rr} & \tau_{\theta z} \\ \tau_{zr} & \tau_{z\theta} & \tau_{zz} \end{pmatrix} = -\eta(\dot{\gamma})\begin{pmatrix} 0 & 0 & \dot{\gamma}_{rz} \\ 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma}_{rz} & 0 & 0 \end{pmatrix} -$$

$$- \left[\frac{1}{2}\psi_1(\dot{\gamma}) + \psi_2(\dot{\gamma})\right]\begin{pmatrix} \dot{\gamma}_{rz}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\gamma}_{rz}^2 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\psi_1(\dot{\gamma})\begin{pmatrix} \dot{\gamma}_{rz}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\gamma}_{rz}^2 \end{pmatrix}$$

или

$$\tau_{rz} = \tau_{zr} = -\eta\dot{\gamma}_{rz}$$

$$\tau_{rr} = -\left(\frac{1}{2}\psi_1 + \psi_2\right)\dot{\gamma}_{rz}^2 + \frac{1}{2}\psi_1\dot{\gamma}_{rz}^2 = -\psi_2\dot{\gamma}_{rz}^2$$

$$\tau_{00} = 0$$

$$\tau_{zz} = -\left(\frac{1}{2}\psi_1 + \psi_2\right)\dot{\gamma}_{rz}^2 - \frac{1}{2}\psi_1\dot{\gamma}_{rz}^2 = -(\psi_1 + \psi_2)\,\dot{\gamma}_{rz}^2$$

Все другие компоненты τ_{ij} при $i \neq j$ равны нулю.

Учитывая, что течение вискозиметрическое, можно поменять обозначения осей. В случае течения в капилляре ось z соответствует 1, r — 2, а θ — 3. Тогда выражения для напряжений сдвига τ_{12}, первой $(\tau_{11} - \tau_{22})$ и второй $(\tau_{22} - \tau_{33})$ разностей нормальных напряжений примут вид:

$$\tau_{12} = \tau_{zr} = -\eta\dot{\gamma}_{21} \tag{6.6-2}$$

$$\tau_{11} - \tau_{22} = \tau_{zz} - \tau_{rr} = -\psi_1\dot{\gamma}_{12}^2 \tag{6.6-3}$$

$$\tau_{22} - \tau_{33} = \tau_{rr} - \tau_{00} = -\psi_2\dot{\gamma}_{12}^2 \tag{6.6-4}$$

Три материальные функции уравнения КЭФ определяются следующим образом: $\eta(\dot{\gamma})$ — функция вязкости, $\psi_1(\dot{\gamma})$ — коэффициент первой разности нормальных напряжений, $\psi_2(\dot{\gamma})$ — коэффициент второй разности нормальных напряжений.

Соотношения (6.6-2)—(6.6-4) верны для всех вискозиметрических течений жидкости КЭФ, если координата 1 соответствует направлению течения, 2 — направлению изменения скорости, а 3 — нейтральному направлению. Экспериментально определенная функция вязкости одинакова для всех вискозиметрических течений.

6.7. Экспериментальное определение вязкости и коэффициентов разности нормальных напряжений *

В данном разделе рассмотрены два распространенных метода определения зависимости η, ψ_1 и ψ_2 от скорости сдвига. Используемые приборы: капиллярный вискозиметр и вискозиметр «конус—плоскость». На первом удается определить только зависимость вязкости от скорости сдвига для $\dot{\gamma} > 1$ с$^{-1}$, на втором — все три вискозиметрические функции, но только для малых скоростей сдвига.

Капиллярная вискозиметрия

Схема капиллярного вискозиметра приведена на рис. 6.1. Особое внимание обычно уделяют обеспечению однородного поля температур и исключению потерь на трение между плунжером и цилиндром. Эксперименты проводят либо в режиме постоянного давления, либо в режиме постоянного расхода. При очень малых значениях расхода нельзя пренебрегать действующими на вытекающий экструдат силами поверхностного натяжения, силами тяжести и трением между поршнем и цилиндром. Поэтому при малых расходах значения вязкости оказываются завышенными. Капиллярная вискозиметрия позволяет определять вязкость до скоростей сдвига, при которых начинается дробление расплава (см. разд. 13.2). При высоких скоростях сдвига дополнительные осложнения возникают из-за интенсивного диссипативного разогрева (см. разд. 13.1).

В качестве исходной точки для построения количественной теории воспользуемся z-составляющей уравнения равновесия, полученного в Задаче 6.3:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(r\tau_{rz}) \tag{6.7-1}$$

* С. 162—176 переведены Р. В. Торнером.

Это уравнение справедливо для всех несжимаемых жидкостей при условии изотермического установившегося течения *. Интегрируя уравнение (6.7-1), получим:

$$\tau_{rz} = \tau_w\frac{r}{R} \tag{6.7-2}$$

Здесь τ_w — напряжение сдвига на стенке ($r = R$), равное:

$$\tau_w = \frac{P_0 - P_L}{2L}R \tag{6.7-3}$$

Величина τ_w определяется экспериментально по значениям R, L и $(P_0—P_L)$ **.

Полагая, что вязкость расплава полимера не зависит от времени, можно применить уравнение ОНЖ для пристенного течения:

$$\tau_w = -\eta\dot{\gamma}_{rz}\big|_{r=R} = \eta\dot{\gamma}_w \tag{6.7-4}$$

где $\dot{\gamma}_w$ — скорость сдвига у стенки.

Из уравнения (6.7-4) следует, что если удастся экспериментально определить величину $\dot{\gamma}_w$, то можно установить зависимость вязкости от напряжения сдвига. Это можно сделать, измеряя величину объемного расхода Q. Независимо от вида уравнения состояния объемный расход можно представить выражением

$$Q = 2\pi\int_0^R v_z(r)\,dr = 2\pi\left[\frac{r^2v_z(r)}{2}\Big|_0^R - \int_0^R \frac{r^2}{2}\,dv_z\right] \tag{6.7-5}$$

При отсутствии проскальзывания первый член правой части выражения (6.7-5) равен нулю, и оно принимает вид:

$$Q = -\pi\int_0^R r^2\frac{dv_z}{dr}\,dr \tag{6.7-6}$$

Преобразуем выражение (6.7-2) к виду $r = \tau_{rz}R/\tau_w$ и подставим его вместо r в уравнение (6.7-6):

$$Q = \frac{-\pi R^3}{\tau_w^3}\int_0^{\tau_w}\frac{dv_z}{dr}\tau_{rz}^2\,d\tau_{rz} \tag{6.7-7}$$

Продифференцировав уравнение (6.7-7) по τ_w, получим *** [37]:

$$\frac{1}{\pi R^3}\left(\tau_w^3\frac{dQ}{d\tau_w} + 3\tau_w^2Q\right) = -\left(\frac{dv_z}{dr}\right)_{r=R}\tau_w^2 \tag{6.7-8}$$

* При выводе этого уравнения в Задаче 6.3 не учитывались эффекты входа и выхода, подробно рассмотренные в разд. 13.2.

** Если эффект выхода не учитывают, то $P_L = 0$.

*** Дифференцируя интеграл, воспользуемся формулой Лейбница:

$$\frac{d}{dx}\int_{a_1(x)}^{a_2(x)} f(s, x)\,ds = \int_{a_1(x)}^{a_2(x)}\frac{\partial f}{\partial x}\,ds + \left[f(a_2, x)\frac{da_2}{dx} - f(a_1, x)\frac{da_1}{dx}\right]$$

Выражение (6.7-8) можно представить в виде:

$$-\left(\frac{dv_z}{dr}\right)_{r=R} = \dot{\gamma}_w = \frac{3\Gamma}{4} + \frac{\tau_w}{4}\frac{d\Gamma}{d\tau_w} \qquad (6.7\text{-}9)$$

Здесь Γ — скорость сдвига у стенки в потоке ньютоновской жидкости:

$$\Gamma = \frac{4Q}{\pi R^3} \qquad (6.7\text{-}10)$$

Наконец, учитывая выражения (6.7-3) и (6.7-8), получим:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{\pi R^3}\left(3Q + \Delta P \frac{dQ}{d(\Delta P)}\right) \qquad (6.7\text{-}11)$$

Таким образом, для определения скорости сдвига у стенки капилляра можно пользоваться выражением (6.7-9) или уравнением (6.7-11), известными как «уравнение Рабиновича» или «уравнение Вайссенберга—Рабиновича» [38]; для этого экспериментально определяют Γ и τ_w или Q и ΔP. Поэтому для любой жидкости, обладающей аномалией вязкости, можно экспериментально определить τ_w и $\dot{\gamma}_w$, причем единственное условие, которое необходимо выполнить, — это отсутствие проскальзывания на стенках капилляра.

Экспериментально установлено, что для расплавов полимеров $\dot{\gamma}_w \geqslant \Gamma$. Причем эта разница с увеличением скорости сдвига возрастает. Легко показать, что уравнение $Q = [\pi R^3/(s+3)]\,(-R\,\Delta P/2mL)^s$, полученное в Примере 6.3 для степенной жидкости, является частным случаем более общего уравнения (6.7-11)—см. Задачу 6.8.

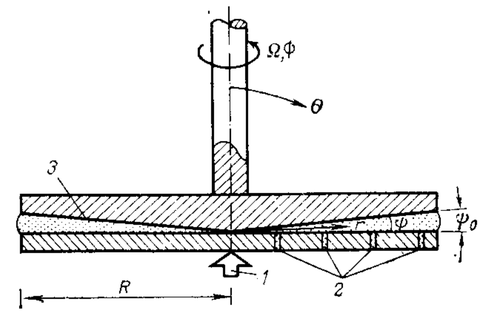
Наконец, поскольку результаты капиллярной вискозиметрии, особенно при малых τ_w, зависят от высокоэластической составляющей деформации и дополнительных потерь вязкого трения, возникающих вследствие перестройки профиля скоростей на входе в капилляр, необходимо ввести поправку в величину τ_w. Способ вычисления поправки рассмотрен в разд. 13.2.

Вискозиметр «конус—плоскость»

Схема вискозиметра «конус—плоскость» приведена на рис. 6.10. Течение расплава происходит в пространстве, ограниченном поверхностями вращающегося конуса и неподвижной плиты. Экспериментально замеряются следующие величины: 1) частота вращения конуса Ω; 2) вращающий момент, необходимый для привода конуса M; 3) суммарная нормальная сила, действующая на неподвижный диск F_N; 4) радиальное распределение давлений в неподвижной плите $\pi_{\theta\theta}$ [2], описываемое соотношением

$$\pi_{\theta\theta}(r)\big|_{\theta=\pi/2} = P + \tau_{\theta\theta}(r)\big|_{\theta=\pi/2}$$

Рис. 6.10. Схема вискозиметра «конус—плоскость»:
1 — устройство для замера осевого усилия; *2* — отверстия для замера давлений в неподвижном диске; *3* — расплав полимера.



При скоростях сдвига, превышающих 10^{-2} или 10^{-1} $с^{-1}$, наблюдается дробление расплава, начинающееся на поверхности раздела расплав—воздух на периферии конуса. Это явление объясняют увеличением при этих скоростях сдвига запаса высокоэластической энергии до значений, превышающих энергию разрушения расплава [39]. Независимо от природы дробления расплава этот эффект ограничивает максимально реализуемые значения скорости сдвига на вискозиметре «конус—плоскость» указанными пределами.

Поле скоростей в зазоре между конусом и плоскостью обладает характерной особенностью, которая заключается в том, что каждый «жидкий конус», ограниченный плоскостью $\theta = \text{const}$, вращается вокруг оси конуса как твердое тело, причем угловая скорость вращения таких конусов увеличивается от нуля у неподвижной плиты до Ω у поверхности вращающегося конуса [3]. В результате в зазоре возникает одномерное сдвиговое течение. Более того, из-за очень малых значений ψ_0 (около 1—4°) локально (при фиксированном r) течение можно считать подобным круговому течению между параллельными пластинами (т. е. «жидкие конусы» как бы становятся дисками).

Таким образом

$$v_\Phi = \Omega r \frac{z}{z_0} \qquad (6.7\text{-}12)$$

Здесь z и z_0 можно выразить как функцию угла $\psi = \pi/2 - \theta$:

$$z = r\sin\psi \approx r\psi; \quad z_0 = r\sin\psi_0 \approx r\psi_0 \qquad (6.7\text{-}13)$$

Тогда

$$v_\Phi = \Omega r \frac{\psi}{\psi_0} \qquad (6.7\text{-}14)$$

В данном случае $\dot{\gamma}_{\theta\Phi} = \dot{\gamma}_{\Phi\theta} = (1/r)\,(\partial v_\Phi/\partial\theta)$ — единственная необращающаяся в ноль компонента тензора скоростей деформаций. Следовательно, из уравнения (6.7-14) имеем:

$$\dot{\gamma}_{\theta\Phi} = -\frac{\Omega}{\psi_0} = \text{const} \qquad (6.7\text{-}15)$$

Приведенные зависимости показывают, что течение в зазоре между конусом и плоскостью является чисто вискозиметрическим, причем Φ — это ось 1, θ — 2 и r — 3. Более того, распределение скоростей в потоке таково, что скорость сдвига постоянна по всему сечению,

так же как и в плоскопараллельном течении между двумя параллельными пластинами.

Вращающий момент на валу конуса, создаваемый действующими на его поверхности напряжениями сдвига, равен:

$$M = 2\pi \int_0^R (r\tau_{\theta\Phi})\, r\, dr \qquad (6.7\text{-}16)$$

Здесь $\tau_{\theta\Phi}$ — постоянная величина, поскольку $\dot{\gamma}_{\theta\Phi}$ одинаково по всему потоку. Интегрируя, получим:

$$\tau_{\theta\Phi} = \frac{3M}{2\pi R^3} \qquad (6.7\text{-}17)$$

Это выражение позволяет экспериментально определять напряжение сдвига. Определив $\tau_{\theta\Phi}$ и $\dot{\gamma}_{\theta\Phi}$, легко рассчитать и функцию вязкости η ($\dot{\gamma}_{\theta\Phi}$). На рис. 6.11 приведены экспериментальные данные, полученные при испытаниях полиэтилена низкой плотности.

Для экспериментального определения нормальных напряжений используют r-компоненту уравнения количества движения, которая (если пренебречь центробежными силами) равна:

$$-\frac{\partial P}{\partial r} - \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{rr}) + \frac{\tau_{\theta\theta} + \tau_{\Phi\Phi}}{r} \qquad (6.7\text{-}18)$$

Полагая, что $\pi_{ii} = \tau_{ii} + P$, получим:

$$\frac{\pi_{\theta\theta} + \pi_{\Phi\Phi}}{r} - \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\pi_{rr}) = 0 \qquad (6.7\text{-}19)$$

Преобразуя и интегрируя, следует иметь в виду, что вторая разность нормальных напряжений отрицательна, $(\pi_{rr} - \pi_{\theta\theta})$ — постоянная величина (так как $\dot{\gamma}_{\theta\Phi} = \text{const}$) и что $\pi_{\theta\theta}$ при $\theta = \pi/2$ (пластина) зависит от радиуса. В результате получим:

$$[\pi_{\theta\theta}(r) - \pi_{\theta\theta}(R)]\big|_{\theta=\frac{\pi}{2}} = [(\tau_{\Phi\Phi} - \tau_{\theta\theta}) + 2(\tau_{\theta\theta} - \tau_{rr})]\ln\frac{r}{R} \qquad (6.7\text{-}20)$$

Левую часть выражения (6.7-20) можно определить экспериментально. Следовательно, можно вычислить и величину, заключенную в скобки в правой части.

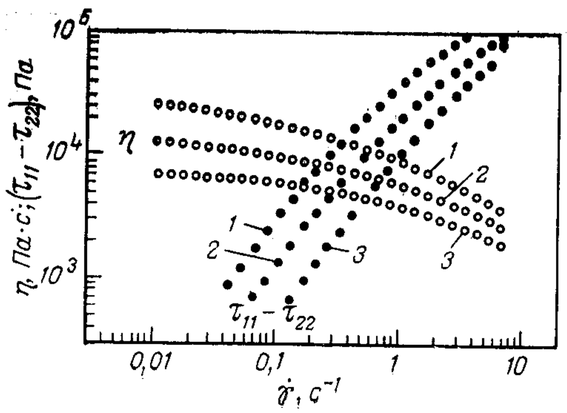
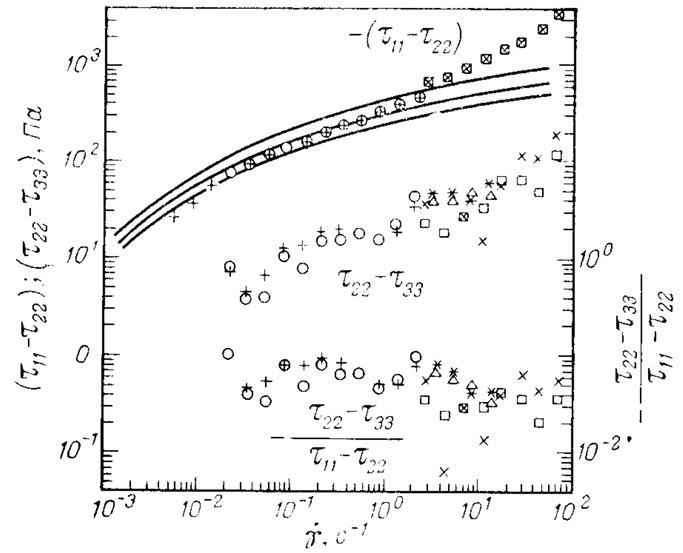


Рис. 6.11. Зависимость вязкости η и первой разности нормальных напряжений $\tau_{11}-\tau_{22}$ от скорости сдвига, определенной на реометре Вайссенберга («конус—плоскость») для расплава ПЭНП тенайт 800 (плотность 0,918 г/см³; $\overline{M}_\eta = 25\,800$) при температуре:

1 — 160 °С; *2* — 180; *3* — 200 °С.

Рис. 6.12. Зависимость первой $-(\tau_{11}-\tau_{22})$ и второй $(\tau_{22}-\tau_{33})$ разности нормальных напряжений, а также их отношения $-(\tau_{22}-\tau_{33})/(\tau_{11}-\tau_{22})$ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для 2,5 %-ного раствора полиакриламида, определенная на вискозиметре «конус — плоскость». Кривые — теоретическая зависимость, рассчитанная с помощью модели Богью—Чена [25].



Нормальную силу, действующую на диск, можно выразить так:

$$F_N = 2\pi \int_0^R \pi_{\theta\theta} r\, dr - \pi R^2 P_{\text{атм}} \qquad (6.7\text{-}21)$$

Используя выражение (6.7-20) и условие $P_{\text{атм}} = \pi_{rr}(R)$, получим после интегрирования уравнения (6.7-21) простую зависимость, позволяющую определить экспериментально первую разность нормальных напряжений:

$$\tau_{\Phi\Phi} - \tau_{\theta\theta} = -\frac{2F_N}{\pi R^2} \qquad (6.7\text{-}22)$$

Подводя итог, можно следующим образом определить экспериментальные возможности вискозиметра «конус—плоскость»: 1) функцию вязкости можно определить, используя уравнения (6.7-15) и (6.7-17); 2) первую разность нормальных напряжений $\tau_{11} - \tau_{22} = \tau_{\Phi\Phi} - \tau_{00}$ можно рассчитать из выражения (6.7-22); 3) вторую разность нормальных напряжений $\tau_{22} - \tau_{33} = \tau_{\theta\theta} - \tau_{rr}$ можно определить, зная величину первой разности нормальных напряжений, из уравнения (6.7-20).

Необходимо иметь в виду следующие ограничения. При исследовании расплавов скорость сдвига $\dot{\gamma} = \Omega/\psi_0$ должна быть меньше критического значения, при котором начинается дробление расплава. Для полимерных растворов максимальное значение скорости сдвига определяется величиной Ω, при которой начинают играть роль центробежные силы [40].

Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для расплава полиэтилена низкой плотности представлена на рис. 6.11. Первая и вторая разности нормальных напряжений для 2,5 %-ного раствора полиакриламида приведены на рис. 6.12.

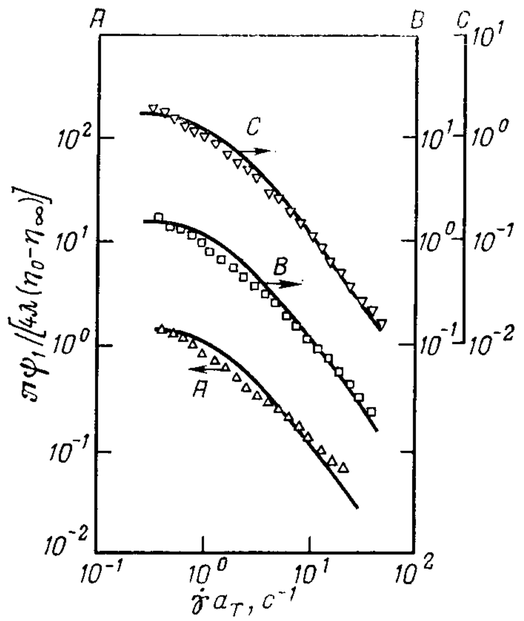


Рис. 6.13. Зависимость коэффициента первой разности нормальных напряжений от приведенной скорости сдвига для образца ПЭНП, исследованного Богью и Ченом (см. рис. 6.11). Точки — экспериментальные данные. Кривые — результаты расчета по уравнению (6.7-23).

Ранее мы отмечали, что коэффициент первой разности нормальных напряжений ψ_1 положителен, в то время как коэффициент второй разности нормальных напряжений ψ_2 отрицателен. Бросается в глаза разброс экспериментальных данных по значениям второй разности нормальных напряжений; замерять величину $\tau_{22} - \tau_{33}$ очень трудно, а полученные значения весьма сомнительны [41]. Отношение $(\tau_{22} - \tau_{33})/(\tau_{11} - \tau_{22})$ имеет порядок 10^{-1}. Подобные результаты с аналогичным разбросом были получены при исследовании полиизобутилена [42].

Если воспользоваться уравнениями (6.6-3) и (6.6-4), выведенными для жидкости КЭФ, то в соответствии с рис. 6.13 можно прийти к заключению, что и ψ_1, и ψ_2 являются функциями $\dot{\gamma}$. Таким образом, мы видим, что уравнения (6.6-3) и (6.6-4) просто утверждают, что

$$\tau_{11} - \tau_{22} = f_1(\dot{\gamma}); \quad \tau_{22} - \tau_{33} = f_2(\dot{\gamma})$$

Из рис. 6.12 видно, что в логарифмических координатах зависимости разностей нормальных напряжений от скорости сдвига приблизительно линейны и могут быть описаны выражениями

$$\tau_{11} - \tau_{22} = -\psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 = -m_1'\dot{\gamma}^{n_1'-2}\dot{\gamma}^2$$

$$\tau_{22} - \tau_{33} = -\psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 = m_2'\dot{\gamma}^{n_2'-2}\dot{\gamma}^2$$

где m_1' и m_2' положительны.

Величина углового коэффициента для обеих прямых примерно равна 0,5 (т. е. $n_1' \approx n_2' \approx 0{,}5$). В результате получим для коэффициентов первой и второй разностей нормальных напряжений выражения

$$\psi_1(\dot{\gamma}) = m_1'\dot{\gamma}^{-1,5}; \quad \psi_2(\dot{\gamma}) = -m_2'\dot{\gamma}^{-1,5}$$

Это показывает, что коэффициенты разностей нормальных напряжений с увеличением скорости сдвига уменьшаются.

Недавно Бёрд с сотрудниками разработали довольно простой метод оценки первой разности нормальных напряжений [43]. Метод

основан на использовании реологического уравнения состояния Годдарда—Миллера (6.3-7), которое предсказывает, что

$$\psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{4K}{\pi}\int_0^\infty \frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta(\dot{\gamma}')}{\dot{\gamma}'^2 - \dot{\gamma}^2}\,d\dot{\gamma}' \qquad (6.7\text{-}23)$$

где K — эмпирическая константа.

Из уравнения (6.3-7) следует, что $K = 1$, однако хорошее совпадение с экспериментальными данными для растворов получается при $K = 2$, а для расплавов — при $K = 3$. Для использования уравнения (6.7-23) необходимо располагать значениями вязкости во всем диапазоне скоростей сдвига $0 < \dot{\gamma} < \infty$. Вязкость при высоких скоростях сдвига можно определить экспериментально или рассчитать, используя какие-либо теоретические уравнения состояния (Бёрд использовал модель Керри), но ньютоновскую вязкость надо определять экспериментально. На рис. 6.13 сопоставлены экспериментальные данные для образцов полиэтилена низкой плотности (см. рис. 6.12) с результатами расчета по уравнению (6.7-23). Видно, что расхождение между экспериментом и расчетом очень невелико.

Капиллярный вискозиметр и вискозиметр «конус—плоскость» чаще всего используют для экспериментального определения реологических функций. Однако в принципе эти функции можно определять в любых вискозиметрических потоках.

6.8. Продольное течение

До сих пор мы рассматривали только сдвиговые течения, обращая особое внимание на установившиеся вискозиметрические течения [40, 44—46]. Причиной этого является простота теоретического рассмотрения этих течений и их превалирующее распространение в технологии переработки полимеров. Тем не менее существует другой класс течений, известных как «продольные течения», или «течения при растяжении», которые также часто встречаются при переработке полимеров. В качестве примера можно привести фильерную вытяжку струи расплава при формовании волокна, одноосную вытяжку плоской струи при получении пленки из плоскощелевой головки экструзионным методом, двухосное растяжение при формовании пленки рукавным методом, многоосное растяжение при формовании изделий методом раздува и, наконец, сходящееся течение в конических каналах уменьшающегося диаметра. Во всех этих примерах упоминаются продольные течения, которые гораздо сложнее течений, используемых для определения реологических характеристик полимеров. В то время как реологи изучают однородные изотермические продольные течения (которые достаточно трудно правильно реализовать в эксперименте), инженерам-переработчикам приходится иметь дело с неоднородными и неизотермическими продольными течениями, поскольку такие течения часто встречаются при формовании на стадии отверждения.

Чтобы познакомиться с существом этих проблем, рассмотрим вкратце однородные продольные течения, которые только приближаются к течениям, встречающимся в практике переработки полимеров.

Кинематика однородных установившихся продольных течений

В декартовых координатах такие течения можно представить общим выражением:

$$v_i = a_i x_i \quad \text{(не суммировать)} \tag{6.8-1}$$

Здесь

$$2a_i \equiv \dot{\gamma}_{ii} \tag{6.8-2}$$

Для установившихся течений $a_i \neq f(t)$, и, поскольку они однородны, все a_i — постоянные величины.

Далее, для несжимаемых жидкостей с учетом требования неразрывности можно записать:

$$\sum a_i = 0 \tag{6.8-3}$$

Таким образом, компоненты тензора скоростей деформации определяются выражением

$$\dot{\gamma} = \begin{pmatrix} 2a_1 & 0 & 0 \\ 0 & 2a_2 & 0 \\ 0 & 0 & 2a_3 \end{pmatrix} \tag{6.8-4}$$

которое должно удовлетворять требованию неразрывности, выраженному уравнением (6.7-3). Поэтому из трех нормальных градиентов скорости можно определить только два. Очевидно, что эти течения не являются вискозиметрическими. Поэтому к ним нельзя применить такие реологические уравнения состояния, как модель КЭФ.

Ниже приведены три наиболее распространенных примера продольных течений.

Прямое продольное течение. Такое течение получают, растягивая прямоугольный стержень вдоль оси 1 (см. рис. 5.4). Этим течением можно моделировать фильерную вытяжку тонкого моноволокна круглого сечения. Течение характеризуется следующими параметрами:

$$a_1 = \dot{\varepsilon}; \quad a_2 = a_3 = -\frac{\dot{\varepsilon}}{2} \tag{6.8-5а}$$

$$\dot{\gamma}_{11} = 2\dot{\varepsilon}; \quad \dot{\gamma}_{22} = \dot{\gamma}_{33} = -\dot{\varepsilon} \tag{6.8-5б}$$

где $\dot{\varepsilon}$ — скорость деформации растяжения.

Скалярные инварианты тензора $\vec{\dot{\gamma}}$ равны:

$$\mathbf{I}\vec{\dot{\gamma}} = 0; \quad \mathbf{II}\vec{\dot{\gamma}} = 6\dot{\varepsilon}^2; \quad \mathbf{III}\vec{\dot{\gamma}} = 2\dot{\varepsilon}^3 \tag{6.8-6}$$

Плоская вытяжка или продольное течение (чистый сдвиг). Такое течение можно создать, если равномерно растягивать пленку в одном направлении, уменьшая ее толщину, но сохраняя неизменной ширину:

$$a_1 = -a_2 = \dot{\varepsilon}_{\text{pl}}; \quad a_3 = 0 \tag{6.8-7а}$$

$$\dot{\gamma}_{11} = 2\dot{\varepsilon}_{\text{pl}}; \quad \dot{\gamma}_{22} = -2\dot{\varepsilon}_{\text{pl}}; \quad \dot{\gamma}_{33} = 0 \tag{6.8-7б}$$

Скалярные инварианты тензора $\vec{\dot{\gamma}}$ равны:

$$\mathbf{I}\vec{\dot{\gamma}} = 0; \quad \mathbf{II}\vec{\dot{\gamma}} = 8\dot{\varepsilon}_{\text{pl}}^2; \quad \mathbf{III}\vec{\dot{\gamma}} = 0 \tag{6.8-8}$$

Двухосное растяжение. Такую деформацию можно создать, растягивая пленку с одинаковой скоростью в двух взаимно перпендикулярных направлениях и уменьшая при этом ее толщину. Она характеризуется следующими соотношениями:

$$a_1 = a_2 = \dot{\varepsilon}_{bi}; \quad a_3 = -2\dot{\varepsilon}_{bi} \tag{6.8-9а}$$

$$\dot{\gamma}_{11} = \dot{\gamma}_{22} = 2\dot{\varepsilon}_{bi}; \quad \dot{\gamma}_{33} = -4\dot{\varepsilon}_{bi} \tag{6.8-9б}$$

Инварианты $\vec{\dot{\gamma}}$ соответственно равны:

$$\mathbf{I}\vec{\dot{\gamma}} = 0; \quad \mathbf{II}\vec{\dot{\gamma}} = 24\dot{\varepsilon}_{bi}^2; \quad \mathbf{III}\vec{\dot{\gamma}} = -16\dot{\varepsilon}_{bi}^3 \tag{6.8-10}$$

Возвращаясь к практическим вопросам, рассмотрим, как можно создать однородное продольное течение.

В случае простого одномерного продольного течения, в котором скорость продольного течения равна:

$$v_1 = \frac{dx_1}{dt} = \dot{\varepsilon} x_1 \tag{6.8-11}$$

Переходя к длине образца $l(t)$, получим:

$$\frac{dl(t)}{dt} = \dot{\varepsilon} l(t) \tag{6.8-12}$$

Интегрируя и полагая, что $l(0) = l$, получим следующее выражение, описывающее временную зависимость длины, которая обеспечивает удлинение с постоянной скоростью растяжения:

$$l(t) = l_0 \exp(\dot{\varepsilon} t) \tag{6.8-13}$$

Изменения поперечных размеров описываются выражениями

$$x_2(t) = x_{20} \exp\left(-\frac{\dot{\varepsilon}}{2} t\right) \tag{6.8-14}$$

$$x_3(t) = x_{30} \exp\left(-\frac{\dot{\varepsilon}}{2} t\right) \tag{6.8-15}$$

Следовательно, необходимая скорость деформации растяжения, обеспечивающая простое продольное течение, равна:

$$\ln [l(t)/l_0] = \dot{\varepsilon} t \tag{6.8-16}$$

Аналогичные выражения, определяющие условия деформирования, которые позволяют создать два других вида однородной деформации растяжения, рассмотрены в Задаче 6.13.

Продольная вязкость

Термин «продольная вязкость» широко использовался для обозначения сопротивления жидкости любым видам продольного течения независимо от их характера, наличия или отсутствия однородности, изотермичности или неизотермичности и т. п. Это приводило к большой путанице, особенно при попытках сопоставления экспериментальных данных.

В установившемся продольном течении продольная вязкость $\bar{\eta}$ — это физическая характеристика вещества, определяющая зависимость разности нормальных напряжений от скорости деформации растяжения:

$$\bar{\eta}(\dot{\varepsilon}) = -\frac{\tau_{11} - \tau_{33}}{\dot{\varepsilon}} \qquad (6.8\text{-}17)$$

Уравнение (6.8-17) относится к ньютоновской или обобщенной ньютоновской жидкости. Экспериментально определяют:

$$\tau_{11} + P_{\text{атм}} = F_1/A_1 \qquad (6.8\text{-}18)$$

$$\tau_{22} = \tau_{33} = -P_{\text{атм}} \qquad (6.8\text{-}19)$$

где F_1 — сила, необходимая для создания продольного течения; A_1 — площадь поперечного сечения потока, нормальная к направлению течения.

Продольная вязкость определяется выражением

$$\bar{\eta}(\dot{\varepsilon}) = -\frac{F_1/A_1}{\dot{\varepsilon}} \qquad (6.8\text{-}20)$$

В случае ньютоновской жидкости реологическое уравнение состояния для простого продольного течения имеет вид:

$$\tau = -\mu\dot{\gamma} = -\mu\begin{pmatrix} +2\dot{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\varepsilon} \end{pmatrix} \qquad (6.8\text{-}21)$$

Следовательно

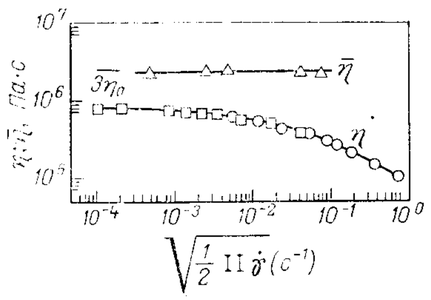
$$\tau_{11} - \tau_{33} = -\mu(2\dot{\varepsilon} + \dot{\varepsilon}) = -3\mu\dot{\varepsilon} \qquad (6.8\text{-}22)$$

Подставляя (6.8-22) в (6.8-17), получим так называемую формулу Трутона, определяющую трутоновскую вязкость [48]:

$$\bar{\eta} = 3\mu \qquad (6.8\text{-}23)$$

Известен ряд экспериментальных методов, применяемых для определения продольной вязкости. Наиболее надежен метод, использованный в работах Мейснера [49], Боллмана [50], Ставенсона [51], Виноградова [52] и (сравнительно недавно) Уайта [53]. Существо этого метода состоит в растяжении цилиндрического образца со скоростью, экспоненциально возрастающей со временем, так что $\dot{\varepsilon} = \text{const}$ (6.8-13). Если при этом удается добиться установившегося значения растягивающей силы, то можно рассчитать продольную вязкость.

Рис. 6.14. Сопоставление зависимостей вязкости при сдвиге η и продольной вязкости $\bar{\eta}$ сополимера полиизобутилена с изопреном (бутилкаучук бутил 35) от интенсивности тензора скоростей деформаций $\sqrt{\frac{1}{2}\mathrm{II}_{\dot{\gamma}}}\,(c^{-1})$, который равен $\sqrt{3}\dot{\varepsilon}$ для простого растяжения и $\dot{\gamma}$ — для чистого сдвига.



Экспериментальные данные о продольной вязкости полиизобутилена, полученные Стивенсоном, представлены на рис. 6.14. Обратим внимание на две особенности этих данных. Во-первых, формула Трутона справедлива только для области ньютоновского течения. Во-вторых, продольная вязкость практически не зависит от скорости деформации растяжения. Поскольку $\eta(\dot{\gamma})$ с увеличением скорости сдвига уменьшается, $\bar{\eta}/\eta > 3$.

Особенно большие значения этого отношения наблюдались в исследованиях Когсвелла [54], хотя использованные им экспериментальные методы не гарантируют выхода на установившийся режим деформации. Во всяком случае, большие значения отношения $\bar{\eta}/\eta$ очень важны с точки зрения волокнообразующей способности полимеров и частично объясняют наблюдаемые на практике значительные потери входа.

Довольно часто в экспериментах, в которых $\dot{\varepsilon} = \text{const}$, даже при малых значениях скорости деформации нормальное напряжение F_1/A_1 увеличивается на протяжении всего опыта. Это указывает на то, что стационарный режим не достигается. Подобные факты можно объяснить существованием возрастающей со временем продольной вязкости $\bar{\eta}^+$, которая увеличивается так, как если бы весь эксперимент лежал в области предстационарной стадии. По аналогии с выражением (6.8-17) можно определить эту вязкость следующим образом:

$$\bar{\eta}^+ = -\frac{F_1/A_1\,(t)}{\dot{\varepsilon}_0} = -\frac{\tau_{11}(t) - \tau_{33}(t)}{\dot{\varepsilon}_0} \qquad (6.8\text{-}24)$$

Наиболее ярким примером объектов, обладающих такими реологическими свойствами, являются расплавы ПЭНП (рис. 6.15). На этом же рисунке представлены теоретические кривые, рассчитанные для каучукоподобной жидкости Лоджа [уравнение (6.3-13)], при расчете которых использована функция памяти, справедливая при условии малых деформаций и малых скоростей деформации:

$$M(t - t') = \sum_{k=1}^{5} \frac{\eta_k}{\lambda_k^2}\, e^{-(t-t')/\lambda_k} \qquad (6.8\text{-}25)$$

где λ_k — времена релаксации; η_k — константы, имеющие размерность вязкости.

Уравнение, описывающее увеличение продольной вязкости, имеет вид [55]:

$$\bar{\eta}^+(t,\ \dot{\varepsilon}_0) = \sum_{k=1}^{5} \frac{\eta_k}{\lambda_k^2}\left[\frac{3}{\left(\lambda_k^{-1}-2\dot{\varepsilon}_0\right)\left(\lambda_k^{-1}+\dot{\varepsilon}_0\right)} - \right.$$

$$\left. - \frac{2\lambda_k}{\lambda_k^{-1}-2\dot{\varepsilon}_0}\exp-\left(\lambda_k^{-1}-2\dot{\varepsilon}_0\right)t - \frac{\lambda_k}{\lambda_k^{-1}+\dot{\varepsilon}_0}\exp-\left(\lambda_k^{-1}+\dot{\varepsilon}_0\right)t\right] \quad (6.8\text{-}26)$$

Неожиданным результатом (и в экспериментах, и в теории) является существование критического значения скорости деформации растяжения, превышение которого приводит к неограниченному росту продольной вязкости. Теоретическое значение предельной скорости деформации растяжения равно единице, деленной на удвоенное максимальное время релаксации: $\dot{\varepsilon}_0 > (2\lambda_{k,\,\max})^{-1}$. Это означает, что при меньших скоростях деформации напряжения релаксируют быстрее, чем возрастают. В заключение следует заметить, что все приведенные результаты получены при сравнительно невысоких значениях деформации растяжения: $\varepsilon < 5$.

Следуя Уайту [56], можно получить из уравнений (6.8-24) и (6.8-26) два асимптотических выражения для $\dot{\varepsilon}_0 \to 0$ и $\dot{\varepsilon}_0 \to \infty$. Для первого случая имеем:

$$\bar{\eta}^+(t,\ \dot{\varepsilon}_0)_{\dot{\varepsilon}_0\to 0} = 3\sum_{k=1}^{\infty}\eta_k\left(1-e^{-t/\lambda_k}\right) \quad (6.8\text{-}27)$$

Таким образом, при малых скоростях удлинения линейная вязкоэластическая жидкость, способная к эластическим деформациям, обладает свойствами ньютоновской жидкости. При высоких скоростях удлинения имеем:

$$-(\tau_{11}-\tau_{33}) = \sum_{k=1}^{\infty}\frac{\eta_k}{\lambda_k}e^{2\dot{\varepsilon}_0 t} \quad (6.8\text{-}28)$$

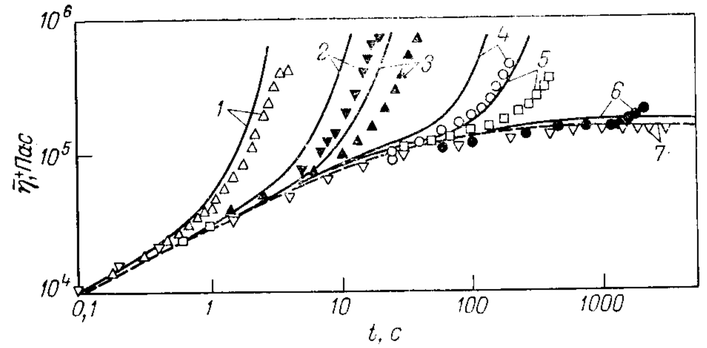


Рис. 6.15. Сопоставление экспериментальных (данные Мейсснера [49]) и расчетных зависимостей продольной вязкости расплава ПЭНП от продолжительности вытяжки. Теоретические кривые (линии) рассчитаны из уравнения состояния вязкоупругой жидкости Лоджа с пятью наследственными членами [55]. Скорость вытяжки $\dot{\varepsilon}_0$:

1 — 1 $с^{-1}$; *2* — 0,2; *3* — 0,1; *4* — 0,02; *5* — 0,01; *6* — 0,002; *7* — 0,001 $с^{-1}$.

Это уравнение описывает реакцию твердого высокоэластического тела. Разумеется, при больших скоростях удлинения и значительных деформациях необходимо применять модели нелинейных вязкоупругих тел. Это было сделано Уайтом [56], который использовал модифицированное уравнение состояния ВКЗ (6.3-17), введя эффективные времена релаксации, зависящие от скорости деформации.

В работе были рассмотрены как одномерные, так и двумерные деформации растяжения с целью последующего анализа вытяжки полимерных листов. Основные результаты этого анализа поведения нелинейных вязкоэластических жидкостей сводятся к следующему: при $\dot{\varepsilon}_0 \to 0$ нелинейные вязкоэластические жидкости ведут себя так же, как и линейные жидкости, проявляя при больших временах нагружения свойства ньютоновских жидкостей. При значениях $\dot{\varepsilon}_0$, отличных от нуля, но меньших, чем критические, зависимость $\bar{\eta}^+$ от $\dot{\varepsilon}_0$ при больших временах нагружения можно представить в виде полинома, в котором в качестве первого члена входит вязкость Трутона. Уайт отмечает, что такой подход эквивалентен приближениям, использованным Денсоном при анализе двухосной деформации полимерных пленок с помощью представлений о неньютоновской продольной вязкости [57, 58]. Подробно эти работы рассмотрены в гл. 15.

Поведение листа расплава при $\dot{\varepsilon}_0 \to \infty$ приближается к поведению нелинейного высокоэластического тела. С этими выводами совпадают результаты анализа процесса термоформования, приведенные в работе Шмидта и Карлея [59] (см. гл. 15).

Очевидно, что при скорости деформации растяжения, меньшей критического значения ($\dot{\varepsilon}_0 = 1/2\lambda_{\max}$), поведение расплавов полимера при одно- и двухосном растяжении можно рассматривать как течение неньютоновской жидкости, при более высокой скорости деформации расплав деформируется как нелинейное высокоэластическое твердое тело.

В заключение главы остановимся вкратце на наиболее важных аспектах зависимости реологии полимеров и их технологических свойств от молекулярной структуры. Прежде всего надо уяснить, как молекулярная структура полимера, определяемая современными экспериментальными методами, связана с реологическими свойствами расплава, измеряемыми на реометрах. Следующая задача состоит в установлении связи между обеими этими характеристиками полимеров, их технологическими свойствами и поведением при переработке (в особенности их формуемостью и свойствами изделий).

Хотя обе эти задачи находятся в центре внимания исследователей, значительно больше известно о связи между молекулярной структурой и реологическими свойствами. Причина этого состоит в том, что реологические эксперименты гораздо проще, свободны от геометрических сложностей и неизотермических эффектов, проводятся в строго контролируемых условиях с использованием хорошо управляемых приборов. Поэтому к настоящему времени для монодисперсных полимеров можно считать более или менее установленной зависимость между η_0 и молекулярной массой. Аналогич-

ным образом установлена связь между $\eta(\dot{\gamma})$ при постоянном $\overline{M}_w$ и ММР. Эти зависимости описываются уравнениями состояния, которые имеют «молекулярную» природу. К сожалению, очень мало известно о связи между молекулярной структурой и видом функций $\psi_1(\dot{\gamma})$ и $\psi_2(\dot{\gamma})$. Более того, недостатки существующих экспериментальных методов не позволяют детально исследовать особенности молекулярной структуры, такие, как «высокомолекулярный хвост» в молекулярно-массовом распределении или число и длина боковых ответвлений. Несомненно, что эти характеристики должны сильно влиять на вид функции $\psi_2(\dot{\gamma})$.

Значительно меньше известно о влиянии структуры на поведение полимера при переработке. Так, Грессли [60] установил, что величина полидисперсности оказывает основное влияние на высокоэластическое восстановление экструдата. Однако до сих пор не удается установить количественную связь между этими двумя характеристиками. Более того, не удается установить даже качественной связи между молекулярной структурой полимеров и их технологическим поведением, за исключением высокоэластического восстановления. Так, Миллер, исследовавший высокоэластическое восстановление цилиндрических заготовок для раздува [61], экспериментируя с практически идентичными образцами ПЭВП, получил совершенно другие результаты (подробно см. разд. 15.1).

Одна из лабораторий ЮПАК в 1967 г. приступила к исследованию связи между реологией расплава и технологическим поведением (в производстве рукавной пленки) и свойствами готового изделия на трех практически идентичных образцах ПЭНП. Отчет об этих исследованиях, опубликованный в 1974 г. [62], сводится к следующим выводам: а) нет никакой разницы между чистовязким и линейным вязкоэластическим поведением; б) отмечено некоторое различие в величине τ_{11}—τ_{22} при малых скоростях сдвига, а также в поведении при продольном течении при малых и больших скоростях удлинения; в) существует заметное отличие в поведении пленок из разных полимеров при вытяжке, а также в прозрачности и ударной вязкости пленок. Это трудоемкое и тщательное исследование показало, что понимание связи между структурой и технологическим поведением еще нельзя считать исчерпывающим.

В заключение следует отметить, что вязкостные функции, определяемые при реологических экспериментах, вовсе нельзя отождествлять со свойствами расплава, которые определяют его поведение при переработке. Это в особенности справедливо для встречающихся при переработке быстрых течений, которые не являются вискозиметрическими течениями (они имеют больше одной составляющей скорости и самые различные градиенты скорости) и неизотермичны. Хотя в целом течение может казаться установившимся, с позиций лагранжевых координат элементарный объем полимерного расплава, движущийся в потоке в перерабатывающем оборудовании, непрерывно попадает в быстро изменяющиеся ситуации. Поэтому его реакция оказывается принципиально отличной от реакции, наблюдаемой в установившихся течениях вискозиметрических экспериментов.

Задачи

6.1. **Определяющее уравнение ЛВУ. Единичный максвеллосвский элемент** Рассмотрите единичный механический элемент Максвелла (см. рис. 6.6, *а*). При $t < 0$ элемент находился в покое. В момент $t = 0$ к нему прикладывается сдвиговая деформация $\gamma_{12}(t)$. Установив, что напряжения в пружине и поршне одинаковы, а полная деформация представляет собой сумму деформаций пружины и поршня, получите (6.3-9) для случая сдвиговых деформаций. Решите это дифференциальное уравнение для случая экспериментов по релаксации напряжений, т. е. при $\gamma_{12} = \gamma_0$, и получите (6.4-2).

6.2. **Принцип суперпозиции Больцмана.** Примените принцип суперпозиции Больцмана для вывода уравнения ЛВУ (6.3-8) (при сдвиге) из уравнения (6.4-1). Рассмотрите приложенную деформацию $\gamma(t)$ как сумму дискретно приложенных малых смещений $\Delta\gamma$.

6.3. **Определяющее уравнение ЛВУ. Единичный элемент Фойхта.** В механической модели Фойхта (см. рис. 6.6, *б*) полное напряжение есть сумма напряжений в пружине и в поршне. С другой стороны, деформация обоих компонентов модели одинакова и равна полной деформации. Используйте эти факты для построения определяющего уравнения единичного элемента Фойхта. Решите полученное дифференциальное уравнение для случая ползучести ($\tau = 0$, $t < 0$; $\tau = \tau_0$, $t \geqslant 0$) и получите уравнение (6.4-3).

6.4. **Принцип суперпозиции Больцмана (альтернатива уравнению ЛВУ).** Примените принцип суперпозиции Больцмана в случае напряжений, непрерывно действующих на линейное вязкоупругое тело. Получите выражение для $\gamma(t)$ через $J(t - t')$ и $d\tau/dt'$

6.5. **Ползучесть конструкций.** Конструктор хочет заменить металлический стержень маятника часов на полимерный. Хороша ли эта идея? Для ответа используйте результат Задачи 6.4.

6.6. **Ошибки при использовании модели степенной жидкости при расчетах течений под давлением.** Скорость сдвига при течении жидкости под давлением между двумя параллельными пластинками варьируется от нуля до $\dot{\gamma}_w$. Если жидкость моделируется степенной функцией, значение $n \neq 1$ и считается постоянным даже вблизи центра, где скорости сдвига близки к нулю, и, следовательно, жидкость ньютоновская. Оцените возникающую при этом ошибку в зависимости от расстояния до той точки, где жидкость ньютоновская (рис. 6.16) *.

6.7. **Напряжения в жидкости КЭФ при различных вискозиметрических течениях.** Какие напряжения развиваются в жидкости КЭФ при: 1) ее течении между параллельными плоскостями, когда одна плоскость смещается, а другая неподвижна; 2) течении Куэтта при вращении внутреннего цилиндра; 3) течении под давлением между параллельными плоскостями?

Сопоставьте полученные результаты с результатами, полученными при расчетах этих же течений для ОНЖ и ньютоновской жидкости. Все три типа течений вискозиметрические. Результаты можно получить с помощью уравнений (6.6-2)—(6.6-4).

6.8. **Специальная форма уравнения Рабиновича.** Покажите, что выражение

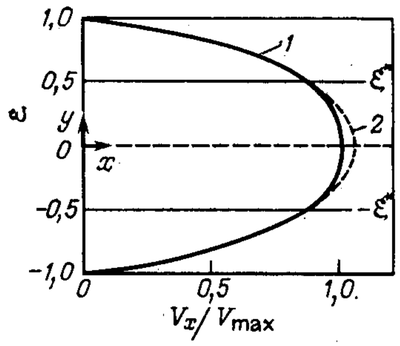
$$Q = [\pi R^3/(s+3)]\,(-R\Delta P/2mL)^s$$

является специальной формой уравнения Рабиновича (6.7-11), описывающей течение степенной жидкости.

6.9. **Уравнение Рабиновича для жидкостей, течение которых сопровождается пристенным скольжением.** Выведите уравнение Рабиновича для случая течения с проскальзыванием, величина скорости которого у стенки равна V_w [см. *L. L. Blyler, A. C. Hart*, Polym. Eng. Sci., **10**, p. 183 (1970)].

6.10. **Течение псевдопластичной жидкости и жидкости КЭФ между почти параллельными плоскостями.** «Смазочное» приближение, обсужденное в гл. 5, было разработано для ньютоновской жидкости. Рассмотрите течение под действием давления между почти параллельными плоскостями ($H = H_0 - Az$, где A — «уклон»). Какие дополнительные предположения следует сделать при построении «смазочного» при-

* *Z. Tadmor*, Polym. Eng. Sci., **6**, 203 (1966).



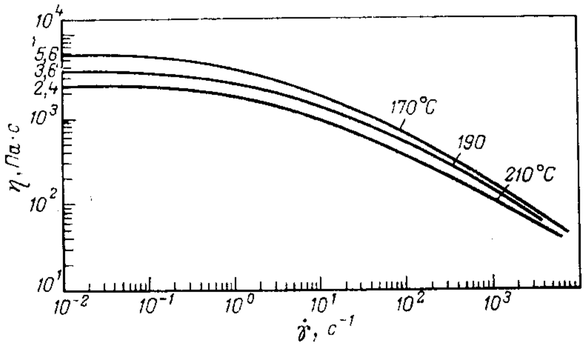


Рис. 6.16. Сопоставление распределения скоростей, полученного при использовании степенного уравнения (кривая *1*) и уравнения, учитывающего наличие ньютоновской вязкости в ядре течения (кривая *2*); ξ и V_x/V_{max} — нормированные радиус и скорость соответственно.

Рис. 6.17. Зависимость эффективной вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для диаминодиэфира.

ближения для: 1) псевдопластичной жидкости, которая с уменьшением z течет с более высокой средней скоростью; 2) жидкости КЭФ (реологические свойства ее описываются уравнением КЭФ), которая в вискозиметрических течениях, таких, как течение между почти параллельными пластинками, проявляет нормальные напряжения, зависящие от $\dot{\gamma}$?

6.11. **Определение констант ОНЖ из данных вискозиметрических экспериментов.** Используя данные по зависимости вязкости диаминодиэфира (DPDA-6169), приведенные на рис. 6.17, и уравнения (6.5-2), (6.5-7) и (6.5-8), определите материальные константы этих трех моделей; проверьте ваши результаты, сопоставив их с материальными константами, приведенными в Приложении А.

6.12. **Винтовое течение.** Рассмотрите винтовое течение под действием аксиального градиента давления и вращения внешнего цилиндра. Запишите для этого случая уравнения движения и неразрывности (z- и θ-компоненты). Покажите, что в случае ньютоновской жидкости уравнения интегрируются непосредственно, в случае же, когда $\eta = \eta(\dot{\gamma})$, где $\dot{\gamma} \to$ модуль $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$, система уравнений замкнута.

6.13. **Изменение размеров при плоскостном и двухосном растяжении.** Определите скорость изменения размеров образца плоской пленки, которые необходимо использовать для реализации: а) плоской вытяжки; б) двухосного растяжения.

6.14. **Расчет течений под действием давления с использованием эквивалентной ньютоновской вязкости *.** Рассмотрите полностью развившееся изотермическое ламинарное течение под действием давления между двумя параллельными плоскостями неньютоновской жидкости, реологическое поведение которой описывается многочленом

$$\ln \eta = a_0 + a_1 \ln \dot{\gamma} + a_{11} (\ln \dot{\gamma})^2 + a_2 T + a_{22} T^2 + a_{12} T \ln \dot{\gamma} \quad \text{при} \quad \dot{\gamma} \geqslant \dot{\gamma}_0$$

$$\eta = \eta(T) \quad \text{при} \quad \dot{\gamma} \leqslant \dot{\gamma}_0$$

Приведенные уравнения (которые не являются определяющими) хорошо описывают реологическое поведение многих полимерных расплавов. Коэффициенты a_{ij} могут быть надежно определены из экспериментальных результатов стандартными методами регрессионного анализа.

---

* *E. Broyer, C. Gurtfinger and Z. Tadmor*, «Evaluating Flows of Non-Newtonian Fluids by the Method of Equivabut Newtonian viscosing», A. J. Ch. E.-J., **21**, 198 (1975).

1. Покажите, что объемный расход на единицу ширины равен:

$$q = -\frac{2h^2}{\tau_w^2} \int_0^{\tau_w} \tau \dot{\gamma}\, dz$$

где h — половина толщины; τ_w — напряжение сдвига на стенке.

2. Покажите, что для ньютоновской жидкости объемный расход можно записать как

$$q = \frac{2}{3} \frac{h^2 \tau_w}{\mu}$$

3. Покажите, что, введя эквивалентную ньютоновскую вязкость

$$\bar{\mu} = -\frac{z_w^3}{3 \int_0^{\tau_w} \tau \dot{\gamma}\, d\tau}$$

объемный расход неньютоновской жидкости можно записать так же, как для ньютоновской, заменив μ на $\bar{\mu}$.

4. Покажите, что $\bar{\mu}$ можно записать единственным образом в зависимости от τ_w и T, например с помощью уравнения типа:

$$\ln \bar{\mu} = b_0 + b_1 \ln \tau_w + b_{11} (\ln \tau_w)^2 + b_2 T + b_{22} T^2 + b_{12} T \ln \tau_w$$

Укажите способ определения коэффициентов b_{ij} из a_{ij}.

5. Используя зависимость (4), покажите, как определить объемный расход, если задан перепад давлений, и наоборот, как определить перепад давлений, зная объемный расход.

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager*, Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. I, Fluid Mechanics, Wiley, New York, 1977: (a) Chapter 8; (b) Chapter 9; (c) Vol. II, Chapter 15; (d) p. 449.
2. *С. Мидльман*, Течение полимеров, пер. с англ., Мир, М., 1971.
3. *А. Лодж*, Эластичные жидкости, пер. с англ., Наука, М., 1969.
4. *B. D. Coleman, H. Markowitz, and W. Noll*, Viscometric Flows of Non-Newtonian Fluids, Springer-Verlag, New York, 1966.
5. *J. A. Brydson*, Flow Properties of Polymer Melts, Van Nostrand Reinhold, London, 1970.
6. *Чанг Дей Хан*, Реология в процессах переработки полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1979.
7. *S. P. Burrow, A. Peterlin, and D. T. Turner*, Polymer, **6**, 35, (1965).
8. *Z. Tadmor and R. B. Bird*, Polym. Eng. Sci., **14**, 124 (1974).
9. *A. G. Fredrickson*, Principles and Applications of Rheology, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.; 1964, p. 120.
10. *D. F. James*, Nature, **212**, 754 (1966).
11. *J. Eliassaf, A. Silverberg, and A. Katchalsky*, Nature, **176**, 1119 (1953).
12. *W. Noll*, Arch. Rat. Mech. Anal., **2**, 197 (1958).
13. *J. D. Goddard*, Trans. Soc. Rheol., **11**, 381 (1967).
14. *A. E. Green and R. S. Rivlin*, Arch. Rat Mech. Anal., **1**, 1 (1957).
15. *B. D. Coleman and W. Noll*, Rev. Mod. Phys., **33**, 239 (1961).
16. *W. O. Criminale, Jr., J. L. Ericksen, and G. L. Filbey, Jr.*, Arch. Rat. Mech. Anal., **1**, 410 (1958).
17. *J. D. Goddard and C. Miller*, Rheol. Acta, **5**, 177 (1966).
18. *J. G. Oldroyd*, Proc. Roy. Soc., **A200**, 45 (1950).
19. *K. Walters*, Quart. J. Mech. Appl. Math., **13**, 444 (1960).

20. *A. G. Fredrickson*, Chem. Eng. Sci., **17**, 155 (1962).
21. *J. D. Ferry, M. L. Williams, and D. M. Stern*, J. Chem. Phys., **58**, 987 (1954).
22. *B. Bernstein, E. A. Kearsley, and L. J. Zapas*, Trans. Soc. Rheol., **7**, 391 (1963).
23. *D. C. Bogue*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **5**, 253 (1966).
24. *R. B. Bird and P. J. Carreau*, Chem. Eng. Sci., **23**, 427 (1968).
25. *I. Chen. and D. C. Bogue*, Trans. Soc. Rheol., **16**, 59 (1972).
26. *А. Тобольский*, Свойства и структура полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1964, гл. 3.
27. *E. Catsiff and A. V. Tobolsky*, J. Colloid Sci., **10**, 375 (1955).
28. *M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3701 (1955).
29. *W. Ostwald*, Kolloid-Z., **36**, 99 (1925) and A. de Waele, Oil and Color Chem. Assoc. Journal, **6**, 23 (1923).
30. *P. H. Goldblatt and R. S. Porter*, J. Appl. Polym. Sci., **20**, 1199 (1976).
31. *Z. Tadmor*, Polym. Eng. Sci., **6**, 203 (1966).
32. *S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring*, Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York, 1941, Chapter 9.
33. *M. Reiner*, Deformation, Strain and Flow, Wiley-Interscience, New York, 1960, p. 246.
34. *P. J. Carreau*, Ph. D. thesis Department of Chemical Engineering, University of Wisconsin, 1968.
35. *W. P. Cox and E. H. Merz*, J. Polym. Sci., **28**, 619 (1958).
36. *E. C. Bingham*, Fluidity and Plasticity, McGraw-Hill, New York, 1922.
37. *I. S. Sokolnikoff and R. M. Redheffer*, Mathematics of Physics and Engineering, McGraw-Hill, New York, 1958, p. 262.
38. *B. Rabinowitsch*, Z. Physik-Chemie, **A145**, 1 (1929) and R. Eisenschitz, Kolloid-Z., **64**, 184 (1933).
39. *J. F. Hutton*, Nature, **200**, 646 (1963).
40. *K. Walters*, Rheometry, Chapman and Hall, London, 1975.
41. *E. B. Christiansen and W. R. Leppard*, Trans. Soc. Rheol., **18**, 65 (1974).
42. *R. I. Tanner*, Trans. Soc. Rheol., **17**, 365 (1973).
43. *S. J. Abdel-Khalik, O. Hassager, and R. B. Bird*, Polym. Eng. Sci., **14**, 859 (1974).
44. *C. D. Han*, Trans. Soc. Rheol., **18**, 163 (1974).
45. *B. Maxwell and R. P. Chartoff*, Trans, Soc. Rheol., **9**, 41 (1965).
46. *K. Higashitani and A. S. Lodge*, Trans. Soc. Rheol., **19**, 307 (1975).
47. *J. M. Dealy*, Polym. Eng. Sci,. **11**, 433 (1971).
48. *F. T. Trouton*, Proc. Roy. Soc., **A77**, 426 (1906).
49. *J. Meissner*, Rheol. Acta, **10**, 230 (1971); Trans. Soc. Rheol., **16**, 405 (1972).
50. *R. L. Ballman*, Rheol. Acta, **4**, 1938 (1965).
51. *J. F. Stevenson*, Am. Inst. Chem. Eng. J., **18**, 540 (1972).
52. *G. V. Vinogradov, B. V. Radushkevich, and V. D. Fikhman*, J. Polym. Sci., A2, **8**, 1 (1970).
53. *J. L. White*, Rubber Chem. Technol., **50**, 163 (1977).
54. *F. N. Cogswell*, Rheol. Acta, **8**, 187 (1969); Data also in P. C. Penwell, in Thermoplastics, R. M. Ogorgiewicz, ed., Wiley, New York, 1974, Chapter 11.
55. *H. Chang and A. S. Lodge*, Rheol. Acta, **11**, 127–129 (1972).
56. *J. L. White*, Rheol. Acta, **14**, 600 (1975).
57. *C. D. Denson*, Trans. Soc. Rheol., **16**, 377 (1972).
58. *D. D. Joye, G. W. Poehlein, and C. D. Denson*, Trans. Soc. Rheol., **16**, 421 (1972).
59. *L. R. Schmidt and J. F. Carley*, Polym. Eng. Sci., **15**, 51 (1975).
60. *W. W. Graessley, S. D. Glasscock, and R. L. Crawley*, Trans. Soc. Rheol., **14**, 519 (1970).
61. *J. C. Miller*, Trans. Soc. Rheol., **19**, 341 (1975).
62. Report of IUPAC Working Party on «Structure and Properties of Commercial Polymers», Part I and II, 1974.

Глава 7

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СМЕШЕНИЯ

Смешение — процесс, уменьшающий композиционную неоднородность, важная стадия в переработке полимеров, поскольку механические, физические и химические свойства, а также внешний вид изделий существенно зависят от композиционной однородности. Можно привести много примеров использования смешения в технологии производства полимеров и, напротив, трудно найти производство, где бы не использовали смешение. Смешивать можно как твердые, так и жидкие компоненты. Примером смешения твердых компонентов может служить введение в полимер концентратов пигментов, волокон или других добавок. Диспергирование технического углерода в полиэтилене — типичный пример смешения твердого вещества с жидкостью, а смешение расплавов полимеров — это смешение жидкости с жидкостью. В производстве полимеров наиболее характерными смесями являются системы: твердое вещество — полимерная жидкость и смеси полимерных жидкостей.

Во всех случаях проявляется один доминирующий фактор — очень высокая вязкость компонентов смеси. Следствием высокой вязкости является практически полное отсутствие турбулентности и молекулярной диффузии, которые обычно используются в технике в качестве основных механизмов смешения.

Смешение вязких компонентов связано со многими практическими и теоретическими вопросами. Практические аспекты смешения можно, по существу, отнести к области «искусства смешения». Теоретические же аспекты пока еще находятся в стадии разработки. Тем не менее в данной главе обсуждаются некоторые фундаментальные аспекты смешения, дается определение основных понятий и описание механизмов смешения. Речь пойдет о характеристике качества, или «эффективности смешения», и характеристике собственного процесса смешения. Эти характеристики взаимосвязаны, поскольку определенный способ смешения обусловливает определенное качество смешения. Однако строгую количественную связь между этими двумя факторами установить пока не удается.

Мы еще вернемся к проблемам смешения в гл. 11, рассматривая отдельные стадии процесса смешения.

7.1. Основные определения и механизмы смешения

Начнем с рассмотрения двух фундаментальных понятий: смесь и смешение. Первое понятие определяет характеристики совокупности компонентов, образующих композицию, а второе — механизм воздействия на свойства композиции. Можно дать следующее определение смеси: «смесь — это система, образованная сочетанием двух или большего числа ингредиентов, не имеющих постоянного количественного соотношения и при любой степени смешения продолжающих существовать порознь». В настоящей главе рассмотрены

системы, состоящие из двух компонентов. Тот компонент, который имеет бо́льшую объемную концентрацию, называется дисперсионной средой, другой — дисперсной фазой *.

Смешение — это операция, приводящая к уменьшению неоднородности системы. Этого можно достичь, только вызвав физическое перемещение ингредиентов. Смешение включает три основные типа движения. Бродки [2] назвал это движение диффузией и классифицировал его типы как молекулярную, турбулентную и объемную диффузию. Молекулярная диффузия — это спонтанно протекающий процесс, вызванный наличием градиента концентрации (химический потенциал). Это доминирующий механизм при смешении газов и низковязких жидкостей. При турбулентном смешении молекулярная диффузия накладывается на беспорядочное вихревое движение, которое в свою очередь может накладываться на «объемную диффузию», или конвективное течение.

При переработке полимеров вследствие очень высокой вязкости полимерных расплавов «турбулентная диффузия» труднодостижима, а молекулярная диффузия совсем незначительна, поскольку она протекает чрезвычайно медленно. Таким образом, преобладающим механизмом смешения остается конвекция. То же справедливо для смешения твердых компонентов, где конвекция — единственно возможный механизм смешения. Следует, однако, отметить, что в том случае, когда один из компонентов — низкомолекулярный продукт (например, некоторые антиоксиданты, вспенивающие агенты, красители для волокон, добавки, улучшающие скольжение), существенный вклад в процесс смешения может внести и молекулярная диффузия. Более того, эффективность применения таких добавок должна зависеть от степени развития молекулярной диффузии. Молекулярная диффузия, естественно, играет важную роль в процессах, связанных с массопереносом, например при дегазации или сушке. Однако в настоящей главе основное внимание уделено системам, где молекулярной диффузией можно пренебречь.

Конвекция предполагает перемещение капелек жидкости или частиц твердого вещества из одной пространственно-локализованной области системы в другую. В результате конвекции происходит смешение либо с увеличением поверхности раздела между компонентами [3], либо (если диспергируемый компонент распределился полностью в дисперсионной среде) без увеличения поверхности раздела [4]. Первое относится преимущественно к смешению жидкости с жидкостью, а второе — к смешению жидкости с твердым веществом. Конвективное смешение можно осуществить путем простого перераспределения материала в объеме за счет пробкового течения, при котором нет необходимости в реализации непрерывной деформации всего материала. Таким образом, его можно определить как объемно-конвективное смешение или просто распределительное смешение. Спенсер и Уайли [3] называют этот тип смешения многократным смешением, а Мак-Келви [5] использует термин «простое смешение». Этот тип смешения — путем многократного перераспределения диспергируемой фазы — позволяет в принципе уменьшить неоднородность до молекулярного уровня. Повторяющееся перераспределение компонентов может быть как случайным, так и упорядоченным. Первый тип распределения наблюдается, например, при использовании V-образного барабанного смесителя, а также многих других смесителей для твердых компонентов. Второй тип распределения реализуется при использовании некоторых «статических» смесителей. На рис. 7.1 схематически показаны оба типа распределительного смешения.

Конвективное смешение осуществляется также при деформировании системы в процессе ламинарного течения. Этот тип конвективного смешения назовем ламинарным конвективным смешением. Другие авторы называют его смешением при ламинарном течении [3] или просто ламинарным смешением [5]. На практике смешение в системах жидкость—жидкость или жидкость—твердое вещество осуществляется путем ламинарного конвективного смешения с использованием различных типов течения: сдвига, растяжения (при вытягивании), сжатия (при разминании). Однако главную роль в процессе смешения играет сдвиговое течение. Движение материала при смешении такого типа иллюстрируется рис. 7.2.

Рассмотрим трубку, заполненную вязкой жидкостью, находящейся в состоянии покоя, в которую впрыснули порцию красителя (рис. 7.2, *а*). Молекулярной диффузии нет, и смешения не происходит. Если жидкость привести в движение, то за определенный период времени t_1 (рис. 7.2, *б*) концентрация красителя в точке впрыска уменьшится, поверхность раздела увеличится и оба ингредиента сместятся относительно друг друга. Все эти изменения свидетельствуют о том, что произошло ламинарное конвективное смешение.

Можно утверждать, что для смешения системы жидкость—жидкость по механизму ламинарной конвекции необходимо создать в системе необратимую деформацию [3]. В понятие «деформация» в случае ламинарного конвективного смешения не входят упругая или высокоэласти-

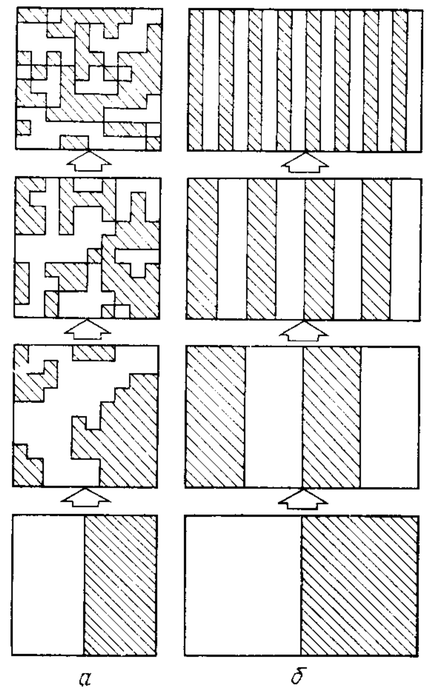
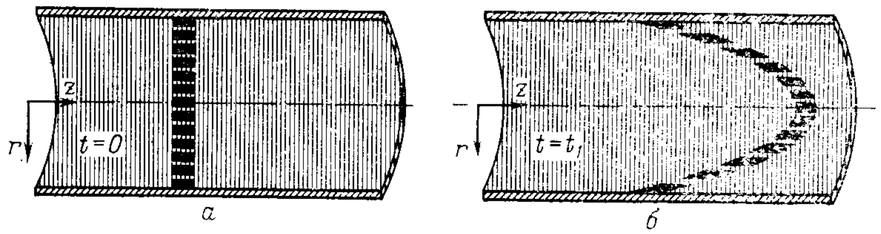


Рис. 7.1. Схема распределительного смешения:

а — случайное перераспределение; *б* — упорядоченное перераспределение.

* В оригинальном тексте автор называет дисперсионную среду основным компонентом, а дисперсную фазу — дополнительным компонентом. В переводе использована терминология, принятая в СССР. — *Прим. пер.*



а б

Рис. 7.2. Смешение при ламинарном течении в трубе. Темные площадки образованы «трассером» (жидкость с небольшим содержанием красителя). Пояснения в тексте.

ческая деформация, и, разумеется, из него исключаются жесткое вращение элементов среды как единого целого и их перемещение в пространстве. Кроме того, очевидно, что для увеличения поверхности раздела обе фазы должны участвовать в течении. Следовательно, соотношение величин вязкости фаз (как и эластичности, проявляющейся при восстановлении высокоэластической составляющей деформации) играет существенную роль при ламинарном смешении. Эти аспекты смешения рассмотрены в гл. 11.

Отсюда следует, что при ламинарном смешении решающим фактором является величина деформации, тогда как скорость деформирования и напряжение не играют никакой роли. Это справедливо в случае смешения материалов, не обладающих пределом текучести (и способных к образованию смесей) [1]. Величина напряжения сдвига при этом не имеет значения, поскольку речь идет о степени смешения (разумеется, потребляемая мощность зависит от напряжения сдвига). Если же смешиваются компоненты, которые можно размельчить, только приложив к ним усилия, превышающие их предел текучести, то в этом случае локальные напряжения играют главную роль. Примерами таких компонентов являются агломераты технического углерода и ассоциаты вязкоэластичного полимера. Кроме того, для некоторых систем (в частности вязкоэластичных) очень важными факторами могут быть скорость нагружения и локальные изменения напряжения. Для систем твердое вещество—жидкость такой вид смешения называют диспергирующим смешением [5], а для систем жидкость—жидкость—гомогенизацией. При описании диспергирующего смешения мы будем в дальнейшем использовать термин «предельная частица», т. е. наименьшая частица дисперсной фазы в смеси.

Итак, в технологии производства полимеров используют два вида смешения: недиспергирующее и диспергирующее смешение, называемые также экстенсивным и интенсивным смешением. Для первого вида смешения основным способом перемещения компонентов является конвекция. Тип смешения может быть либо распределительным, либо ламинарным. Распределительное смешение осуществляется вследствие упорядоченного или случайного перераспределения компонентов смеси, а ламинарное смешение — путем деформации материала в процессе ламинарного течения при растяжении, сжатии или сдвиге.

Рассмотрим еще два важных вопроса: как характеризовать состояние смеси (качество или эффективность смешения) и как охарактеризовать собственно смешение. Прежде чем обсуждать методы оценки эффективности смешения, включающие отбор пробы и измерение концентрации дисперсной фазы в различных точках смеси, определим понятие «концентрация в точке».

В механике непрерывных сред точка в жидкости — это очень маленький объем в макроскопическом масштабе, но достаточно большой объем в микроскопическом масштабе, позволяющий оценивать локальные изменения температуры, скорости, концентрации и т. д. Применяя такой же подход к определению концентрации для наших систем, мы столкнемся с трудностями, поскольку, как было показано ранее, практически всегда смешение в полимерных системах осуществляется путем конвекции при отсутствии молекулярной диффузии. Согласно этому механизму процесс смешения — не что иное как объемное перераспределение одного компонента в другом. Из этого следует, что в любой «точке» системы согласно данному выше определению должен находиться один компонент: либо дисперсионная среда, либо дисперсная фаза. Другими словами, если отсутствует молекулярная или турбулентная «диффузия», то смесь в пределах «точки» будет полностью разделена на компоненты. Если же под «концентрацией в точке» понимать представительную концентрацию внутри небольшого локального объема, значительно превышающего объем предельной частицы или размеры сегрегированной области, но гораздо меньшего, чем объем «исследуемой пробы» (см. ниже), то можно провести анализ эффективности смешения. Разумеется, определенную таким образом концентрацию нельзя использовать для оценки, например, скорости реакции, протекающей по молекулярному механизму. В этом случае величины локальных объемов, связанных с такой «точкой», гораздо меньше, чем в нашей «точке».

7.2. Описание смесей

Полное описание состояния смеси включает определение размеров, формы, ориентации и пространственного положения каждой частицы, ассоциата или капли диспергируемой фазы. В определенных случаях (например, для смесей с одинаковыми размерами частиц диспергируемой фазы) пространственное положение каждой частицы полностью характеризует состояние смеси. Предложенная Бергеном и др. [4] трехразмерная функция распределения концентрации приближенно описывает состояние смеси. Однако во многих случаях нет необходимости в полном описании смеси. На практике часто бывает достаточно использование простых методов. Наиболее распространена визуальная качественная оценка гомогенности смеси путем сравнения ее окраски с эталоном или оценка некоторых характерных физических свойств. Выбор того или иного метода оценки основан на знании природы компонентов и назначения смеси.

Между двумя крайними способами характеристики смесей — полным описанием и качественной или полукачественной практической оценкой — имеется ряд количественных методов характеристики смесей. Ниже описан один из таких методов.

Следует особо подчеркнуть, что до тех пор, пока не известно назначение смеси, невозможно оценить, плохо или хорошо она приготовлена. В общем случае в качестве первичной оценки смеси определяют ее общую или макрокомпозиционную однородность (или макрооднородность). Под макрооднородностью подразумевают некоторую количественную меру, характеризующую равномерность распределения диспергируемой фазы внутри объекта или анализируемой системы. Поясним это на примере.

Рассмотрим экструзионную линию для производства голубых пакетов из рулона пленки, полученной методом раздува. Можно изготовить пакеты из такого рулона и оценить однородность их окраски. Если все пакеты на вид одинаково окрашены, а количественная оценка показывает, что они содержат фактически одно и то же количество голубого пигмента, значит пленка совершенно макрооднородна. И напротив, если анализ показывает, что общая концентрация пигмента практически одинакова во всех пакетах, но внешний вид отдельных пакетов неодинаков, и они имеют пятна, полосы, прослойки и т. д., то это означает наличие определенной текстуры. Следовательно, такой анализ позволяет обнаружить как различия в содержании пигмента в отдельных пакетах, так и различия в текстуре. Если смесь, поступающая в экструдер, неоднородна по составу, то с большой вероятностью можно обнаружить на рулоне пленки участки, окрашенные в голубой цвет и совсем не окрашенные, или участки с широкой гаммой оттенков голубого цвета.

Но не всякую композиционную однородность можно оценить визуально. Например, если добавка бесцветна или если нужно количественно оценить распределение голубого пигмента в рулоне пленки, отбирают пробы, измеряют концентрацию диспергируемой фазы в различных точках пленки и анализируют ее однородность. Как будет показано ниже, смешение по механизму случайного или псевдослучайного распределения (как это происходит в смесителях закрытого типа, где на очень сложную картину течения накладываются многие неуправляемые эффекты) не приводит к полной макрооднородности, т. е. к одинаковой концентрации во всех пробах, а характеризуется биномиальным распределением концентраций. Разумеется, биномиальное распределение может быть весьма узким.

Два упомянутых выше понятия требуют пояснения и уточнения. Первое — это масштаб оценки композиционной неоднородности, а второе — размер исследуемой пробы.

В нашем примере определяют композиционную однородность целого рулона пленки. Здесь масштаб оценки композиционной однородности — рулон пленки. Можно, следовательно, определить масштаб оценки неоднородности как общий размер образца, анализируемого на композиционную однородность. Он может быть выражен

порядком размера (длины, площади или объема) объекта исследования. При оценке макрооднородности масштабом оценки однородности является размер объекта, системы или образца, анализируемых на однородность состава. При определении концентрации диспергируемой фазы в этом объекте, системе или в локальных областях исследуемого образца нужно выделить маленькие участки образца — пробы. Каковы должны быть их размеры? Они должны быть не большими по сравнению с размерами объекта, исследуемого на однородность, но большими по сравнению с размерами отдельных частиц. Если диспергируемая фаза распределена таким образом, что образовалась некоторая текстура, то размеры исследуемых участков должны превышать размеры «зерен» текстуры.

Под текстурой понимают композиционную неоднородность, проявляющуюся в наличии пятен, полос и прослоек, обнаруживаемых визуально. Отбор случайных проб «вслепую» в различных точках объекта может свидетельствовать о наличии композиционной неоднородности и даже об интенсивности этой неоднородности, но не дает представления о характере текстуры. Случайный отбор проб в отдельных точках не позволяет обнаружить порядок, проявляющийся в текстуре. Текстура имеет большое значение при переработке полимеров, поскольку: а) ламинарное и распределительное смешения неизбежно приводят к образованию текстуры; б) для многих изделий отсутствие или, напротив, наличие требуемой текстуры определяется в результате специального визуального контроля; в) механические свойства композиций зависят от текстуры смеси.

Поскольку при визуальной оценке однородности весьма существенно наличие текстуры, рассмотрим некоторые вопросы, связанные с обнаружением текстуры. В первую очередь попытаемся ответить на вопрос: что обусловливает наличие различных текстур у двух образцов с одинаковой общей концентрацией?

Совершенная макрооднородность подразумевает одинаковую концентрацию диспергируемой фазы во всех образцах. Жюлеш [5] называет два образца с одинаковой статистикой первого порядка. При визуальной оценке статистика первого порядка определяется прозрачностью или, вернее, густотой цвета. Пробы, взятые от системы с совершенной макрооднородностью (или с одинаковой статистикой первого порядка), могут отличаться по внешнему виду (например, формой пятен, полос или разводов) и могут иметь различную зернистость. Иными словами, каждый образец может иметь свою уникальную текстуру, определяемую способом распределения диспергируемой фазы.

На рис. 7.3 показаны две пробы с одинаковой статистикой первого порядка, но с различной зернистостью, или различной статистикой второго порядка. Левое и правое поля заметно отличаются по зернистости (текстуре). В первом случае черные частицы беспорядочно распределены по полю, а во втором случае между черными частицами видны промежутки размером по крайней мере в десять диаметров частиц. Для оценки статистики второго порядка Жюлеш [6] предложил метод наложения диполя (или «стрелки») на две текстуры и опре-

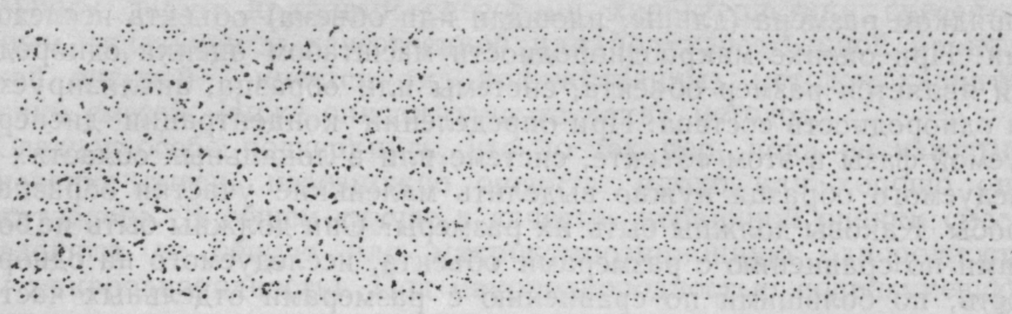


Рис. 7.3. Две текстуры (левое и правое поля) с одинаковой статистикой первого порядка (одно и то же число черных частиц), но отличающиеся статистикой второго порядка.

деления частоты, с которой оба конца диполя попадают на черные частицы. Одинаковая частота указывает на одинаковую статистику второго порядка. Его эксперименты показали, что визуально можно определять только различие в статистике второго порядка.

На рис. 7.4 представлен пример более сложной текстуры. Черные, темно-серые, светло-серые и белые квадраты перемешаны так, что их относительные количества равны на левом и правом полях. Поскольку есть отличия в статистике второго порядка, эти две текстуры различимы. Однако различия в статистике третьего порядка уже не могут быть обнаружены нашими органами чувств. Здесь необходимы более тонкие исследования. Неприменим, конечно, и метод наложения диполя. Здесь понадобился бы метод наложения «треугольника».

На рис. 7.5 показано несколько образцов пленки, экструдированной при разных условиях. Они характеризуются примерно одинаковой концентрацией технического углерода, т. е. они макрооднородны, или имеют одинаковую статистику первого порядка. Однако видно, что у них различная текстура или зернистость, а следовательно, они отличаются статистикой второго порядка.

В следующем разделе будет показано, что количественной характеристикой текстуры является степень разделения, которую определяют с помощью метода наложения диполя.

Каков же размер пробы, необходимый для анализа текстуры? Если при оценке макрооднородности размер пробы это вся система,

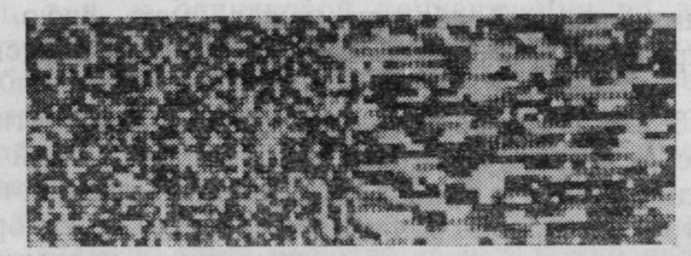


Рис. 7.4. Две текстуры (левое и правое поля), образованные черными, темно-серыми, светло-серыми и белыми частицами, имеют одинаковую статистику первого порядка, но различную статистику второго порядка (отличаются зернистостью).

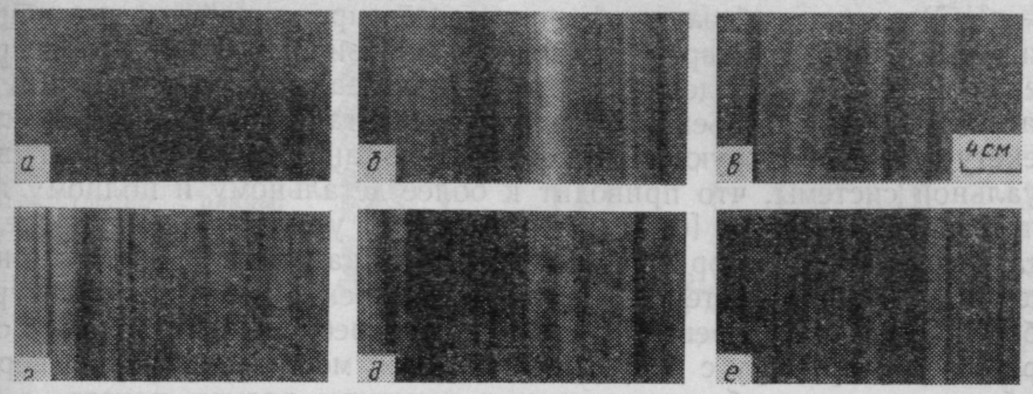


Рис. 7.5. Фотографии пленок из ПЭНП, содержащего концентрат технического углерода, экструдированных при различных условиях. Температура цилиндра (°С) и частота вращения червяка (об/мин) соответственно равны:
а — 160 и 40; *б* — 160 и 60; *в* — 160 и 80; *г* — 180 и 40; *д* — 180 и 60; *е* — 180 и 80

то при оценке текстуры размер пробы определить сложнее. Мы уже установили, что визуально можно различать текстуры, отличающиеся статистикой второго порядка (на основе различий между тонкой и грубой зернистостью). Разрешающая способность человеческого глаза увеличивается с повышением сложности картины.

Используя различные комбинации параметров S^2, σ^2, σ_0^2 и $\bar{x}$, можно получить другие варианты индексов смешения. Они описаны Борном [10] и анализировались Фаном и Вангом [11]. Ниже приведены значения индексов смешения, позволяющие сопоставить распределение концентрации диспергируемой фазы в исследуемых пробах со случайным распределением:

Индекс смешения	Идеальное смешение	Полное разделение компонентов
S^2/σ^2	1	n
$\frac{\sigma_0^2-S^2}{\sigma_0^2-\sigma^2}$	1	0
$\frac{\ln \sigma_0^2-\ln S^2}{\ln \sigma_0^2-\ln \sigma^2}$	1	0
$(S^2-\sigma^2)/p$	0	$(1-p)\left(1-\frac{1}{n}\right)$

Приведенный в нижней строке вариант индекса смешения позволяет сравнить ширину экспериментального и биномиального распределений относительно средних значений концентрации. Физический смысл его состоит в следующем: для смеси одного и того же качества при низких концентрациях диспергируемой фазы требуется более тщательное смешение (более близкое к случайному), чем при высоких концентрациях. Интересно отметить, что при характеристике молекулярно-массового распределения мы также предпочитаем оценку относительной ширины распределения (параметр $D = \bar{x}_W/\bar{x}_n = 1 +$

$+ \sigma^2/\bar{x}_n^2$) оценке абсолютной ширины распределения по величине дисперсии. Глаз одновременно может анализировать текстуру в пределах масштаба исследования. Эти пределы зависят от расстояния до рассматриваемого объекта. При более пристальном рассматривании текстуры активизируются гиперсложные анализаторы нашей визуальной системы, что приводит к более детальному и полному исследованию текстуры [6] и более высокому уровню оценки, нежели статистика второго порядка. Подобно тому как это происходит с нашей визуальной системой, при количественной оценке текстуры образца уровень разрешения изменяют в требуемых пределах. Возвращаясь к примеру с голубыми пакетами, можно принять за верхний предел масштаба исследования текстуры размер пакета, а за нижний предел — разрешающую способность невооруженного глаза или минимальный размер неоднородного участка. Для оценки внешнего вида пакета такой масштаб исследования вполне удовлетворителен. Если исследуемый объект является смесью двух полимеров, то эффективным способом оценки однородности может оказаться определение механических свойств смеси, а также микроскопический анализ проб, взятых из объема образца.

При исследовании на нижнем пределе масштаба исследования, т. е. на уровне предельных частиц, необходимо охарактеризовать локальную структуру. Например, в случае диспергирования частиц технического углерода следует определить, являются ли частицы агломератами или индивидуально диспергированными частицами. Этот фактор может существенно влиять на химические свойства (например, на погодостойкость полиэтилена, содержащего технический углерод) и на механические свойства полимеров. Важность исследования локальной структуры в большой степени зависит от функционального назначения диспергируемой фазы. Локальную структуру изучают с помощью либо прямого микроскопического анализа, либо других доступных методов, позволяющих исследовать структуру на уровне предельных частиц [7].

Итак, состояние смеси характеризуют макрооднородность, текстура и локальная структура.

Охарактеризовав композиционную неоднородность качественно, переходим к количественным аспектам характеристики смеси.

7.3. Макрооднородность

Совершенная макрооднородность достигается тогда, когда во всех пробах, взятых из исследуемой системы, концентрация диспергируемой фазы одинакова. Например, в случае пакетов, изготовленных из рулона рукавной пленки, это означает одинаковое содержание голубого пигмента во всех пакетах, если рассматривать пакет как пробу. Однако в большинстве случаев на практике полная макрооднородность недостижима. При смешении стараются достичь максимально возможной однородности. Фактическая макрооднородность определяется условиями и продолжительностью смешения. При случайном характере распределения частиц смеси максимально возможная однородность достигается при биномиальном распределении [8].

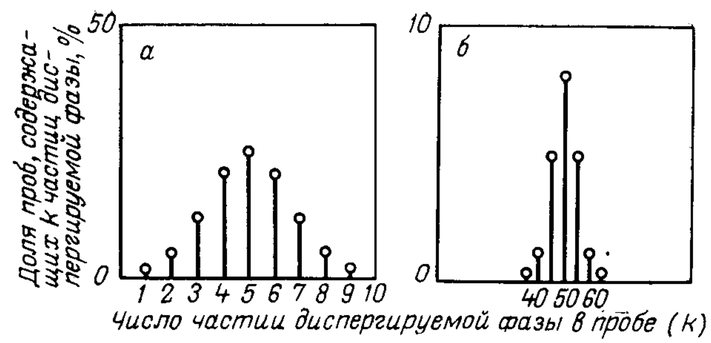


Рис. 7.6. Биномиальное распределение для двух размеров проб. Объемная концентрация диспергируемой фазы p и общее число частиц в пробах n соответственно равны: *а* — 0,5 и 10; *б* — 0,5 и 100.

Рассмотрим систему, состоящую из смеси одинаковых по размеру частиц диспергируемой фазы и дисперсионной среды в жидком или твердом состоянии. В любом случае можно представить количество дисперсионной среды в пробе в виде числа гипотетических частиц такого же объема, как и частицы диспергируемой фазы. Если объемную концентрацию диспергируемой фазы обозначить p, а общее число частиц в отобранных пробах равно n, то доля проб, содержащих k частиц диспергируемой фазы, равна:

$$b(k, n, p) = \frac{n!}{k!\,(n-k)!}\, p^k\,(1-p)^{n-k} \qquad (7.3\text{-}1)$$

Из уравнения (7.3-1) видно, что распределение дисперсной фазы в пробе зависит от двух факторов: средней концентрации диспергируемой фазы p и размера пробы n. Это можно пояснить, рассмотрев дисперсию биномиального распределения:

$$\sigma^2 = \frac{p\,(1-p)}{n} \qquad (7.3\text{-}2)$$

Чем больше число частиц в пробах, тем уже распределение. В пробах, взятых из истинных растворов, где предельными частицами являются молекулы, в самой маленькой пробе, которую практически можно взять, число молекул огромно и дисперсия распределения стремится к нулю, а форма распределения фактически одна и та же.

На рис. 7.6 показано влияние размера пробы на форму биномиального распределения. Чтобы экспериментально определить близость распределения к случайному, нужно взять несколько проб, определить в них концентрацию диспергируемой фазы, рассчитать ее объемную концентрацию x_i и сравнить полученное распределение с соответствующим биномиальным распределением. Среднее значение объемной концентрации диспергируемой фазы в образцах определяется из выражения

$$\bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i \qquad (7.3\text{-}3)$$

где N — количество проб.

Значение $\bar{x}$ не должно сильно отличаться от концентрации p диспергируемой фазы в смеси. Существенное отклонение от этой величины свидетельствует об ошибке в процедуре испытания [9]. Можно оценить статистическую значимость этого отклонения с помощью критерия Стьюдента (критерия t или z для числа проб ниже или выше 30 соответственно). Статистические критерии t или z рассчитывают из уравнения

$$t \text{ (или } z) = \frac{\bar{x} - p}{S/\sqrt{N}} \tag{7.3-4}$$

где S^2 — экспериментальная дисперсия [см. уравнение (7.3-6)], и сравнивают со стандартными табличными значениями. Кроме сравнения средних значений концентрации известны статистические методы оценки различий между экспериментальной и генеральной (ожидаемой биномиальной) дисперсией. Для такого сравнения используют критерий χ^2 («хи-квадрат»), позволяющий оценить, является ли различие между критериями значимым или оно носит случайный характер. К сожалению, такой расчет слишком сложен, поэтому на практике используют более простой, хотя и менее надежный способ оценки качества смешения. Он сводится к расчету индексов смешения, представляющих собой отношения представительных статистических параметров проб (таких, как дисперсия и среднее значение концентрации) к соответствующим параметрам биномиального распределения. Один из таких индексов определяется следующим образом:

$$M = S^2/\sigma^2 \tag{7.3-5}$$

Здесь σ^2 — генеральная дисперсия распределения, а S^2 — экспериментальная дисперсия проб, определяемая из выражения

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2 \tag{7.3-6}$$

где x_i — объемная концентрация диспергируемой фазы в пробе i.

Очевидно, что для смеси со случайным характером распределения $M = 1$. Когда смешения не произошло, т. е. когда компоненты полностью разделены (пробы состоят либо только из дисперсионной среды, либо только из диспергируемой фазы), дисперсия * равна

$$\sigma_0^2 = p\,(1-p) \tag{7.3-7}$$

а индекс смешения M согласно выражению (7.3-5) равен величине n (где n — это число частиц в пробе).

Описанные выше системы представляют собой смеси одинаковых по размеру частиц твердых компонентов или смеси твердых частиц

---

* Часть проб (p) будет содержать чистую диспергируемую фазу, а часть $(1-p)$ — чистую дисперсионную среду, поэтому $\sigma_0^2 = p\,(1-p^2) + (1-p) \times (0-p)^2$. С другой стороны, выражение (7.3-7) можно получить из выражения (7.3-2) при $n = 1$, так как если размер пробы уменьшится до размера предельной частицы диспергируемой фазы, то компоненты будут разделены полностью (смешение на этом уровне разрешения невозможно).

одинакового размера с жидкостью. В последнем случае, как уже упоминалось, жидкую фазу в пробе можно рассматривать как совокупность гипотетических частиц, каждая из которых равна по объему частице диспергируемой фазы. В случае жидких компонентов ситуация может быть несколько иной. Если возможно образование истинного раствора, то смешение приводит к полностью однородной композиции в пробе. Если же два компонента не растворимы друг в друге, то возникает более сложная картина, поскольку невозможно определить теоретический предел случайного распределения. Достигаемый предел зависит от способа смешения. Можно исследовать пробы смеси, и если «капли» диспергируемой фазы гораздо меньше размера пробы, то можно ожидать, что величина дисперсии S^2 будет приближаться к нулю, что свидетельствует о достижении макрооднородности.

7.4. Текстура

Рассмотрим пример геометрически правильной клетчатой текстуры, образованной темно-серыми и светло-серыми квадратами. Эту текстуру можно легко и достаточно полно охарактеризовать, определив длину стороны квадрата и оценив каким-либо способом интенсивность светлого и темного цвета (т. е. разницу концентраций). Первый параметр характеризует степень разделения компонентов, а второй — интенсивность разделения. Эти два параметра, предложенные Данквертсом [12, 13] для описания процесса сме-

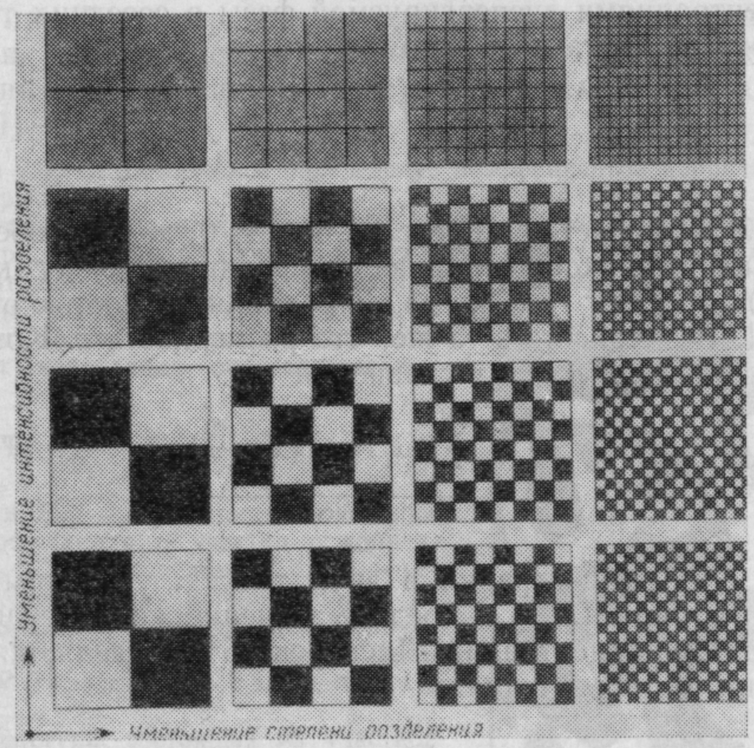


Рис. 7.7. Схематическое изображение степени и интенсивности разделения смеси.

шения в химических реакторах, пригодны, по его мнению, и для характеристики текстуры [13]. Ниже будет дана статистическая оценка и раскрыт физический смысл этих параметров.

Очевидно, что совершенно безтекстурную композиционную однородность можно получить либо за счет уменьшения степени разделения до масштаба предельной частицы (нижний предел — это размер молекулы), либо за счет уменьшения интенсивности разделения до нуля, т. е. увеличения концентрации диспергируемой фазы в светлых квадратах и уменьшения ее в темных квадратах до тех пор, пока эти концентрации не выравняются. Этот процесс иллюстрирует рис. 7.7. «Качество смешения» с позиций текстуры определяется комбинацией обоих параметров — степени и интенсивности разделения (возможно, их произведением). При невысокой степени разделения допускается высокая интенсивность разделения, и наоборот. Однако большинство смесей сложнее описанных выше. Размеры частиц и интенсивность разделения могут колебаться в широких пределах. Поэтому необходимо некоторое статистическое усреднение значений этих параметров, используемых для характеристики сложных текстур.

7.5. Степень разделения и распределение степени разделения

Степень разделения s можно представить как величину определенного интеграла, вычисленного для функции, описывающей пространственное распределение коэффициента корреляции между объемными концентрациями диспергируемой фазы в соседних точках, отстоящих друг от друга на расстоянии r:

$$s = \int_0^{\zeta} R(r)\, dr \qquad (7.5\text{-}1)$$

Интеграл вычисляется в пределах от $r = 0$, когда в обеих точках концентрации одинаковы [полная корреляция между концентрациями $R(0) = 1$] до $r = \zeta$, когда корреляция полностью отсутствует [$R(\zeta) = 0$]. Размерность s та же, что размерность r. Коэффициент корреляции определяется из уравнения

$$R(r) = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i' - \bar{x})(x_i'' - \bar{x})}{NS^2} \qquad (7.5\text{-}2)$$

Здесь x_i' и x_i'' — концентрации в двух точках, удаленных друг от друга на расстояние r; $\bar{x}$ — среднее значение концентрации; N — общее число пар концентраций. Дисперсия S^2 определяется с учетом концентраций во всех точках:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{2N} (x_i - \bar{x})^2}{2N - 1} \qquad (7.5\text{-}3)$$

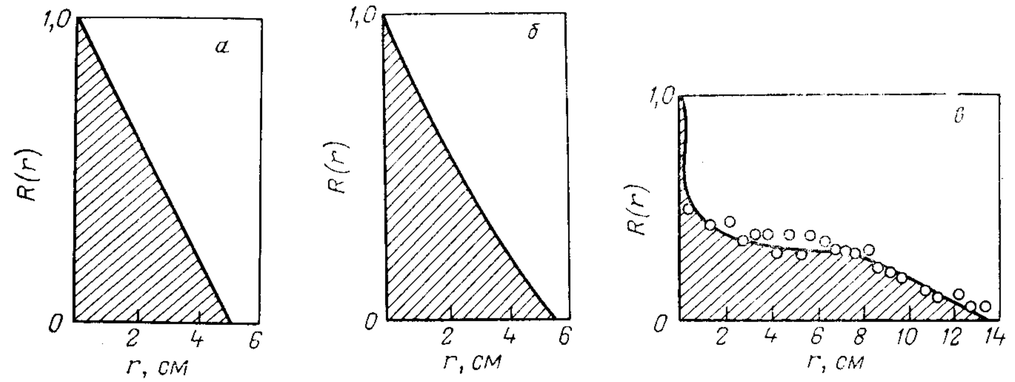


Рис. 7.8. Типичные коррелограммы:

а — вдоль линии, перпендикулярной равноотстоящим полосам текстуры; *б* — по площади клетчатой текстуры; *в* — вдоль линии, перпендикулярной направлению экструзии пленки, показанной на рис. 7.5.

Значения коэффициента корреляции, равные 1 и —1, отвечают соответственно полной положительной (обе точки в каждой паре имеют одну и ту же концентрацию) и полной отрицательной (одна точка — чистая дисперсионная среда, а другая — чистая диспергируемая фаза) корреляции. Несколько типичных диаграмм корреляции (коррелограмм) приведено на рис. 7.8.

Можно рассчитать распределение степени разделения из уравнения (7.5-1) вдоль линии, по поверхности или внутри объема в зависимости от того, как выбраны сравниваемые точки. В любом случае получают линейную меру степени разделения. Метод оценки степени разделения заключается в беспорядочном «наложении диполя», регистрации концентрации и расчете величины s с помощью выражений (7.5-1)—(7.5-3).

Пример 7.1. Статистическое определение коэффициентов корреляции для простой текстуры.

Для лучшего понимания физического смысла величины $R(r)$ рассмотрим простую текстуру, состоящую из участков двух типов с концентрациями x_1 и x_2 (объемные концентрации диспергируемой фазы), как показано на рис. 7.9. Проделав мысленно «наложение диполя», можно легко показать (см. Задачу 7.5), что статистически коэффициент корреляции определяется выражением

$$R(r) = \Psi_{11}\frac{\Phi_2}{\Phi_1} + \Psi_{22}\frac{\Phi_1}{\Phi_2} - \Psi_{12} \qquad (7.5\text{-}4)$$

Здесь Ψ_{11} и Ψ_{22} — вероятности попадания обоих концов диполя на участки с концентрациями x_1 и x_2 соответственно, а Ψ_{12} — вероятность попадания концов диполя на участки с различной концентрацией. Величина Φ_1/Φ_2 — это отношение площадей [или длин, если $R(r)$ рассчитывают вдоль линии],

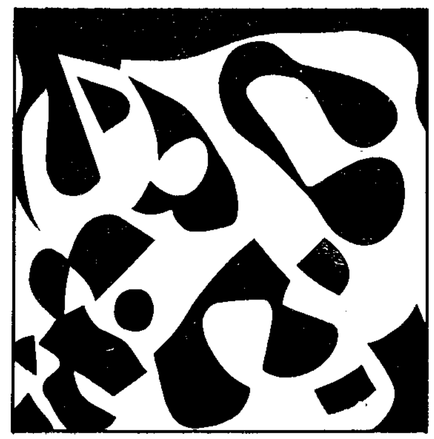


Рис. 7.9. Текстура, состоящая из участков двух типов с концентрациями x_1 и x_2, занимающих соответственно площади Φ_1 и Φ_2.

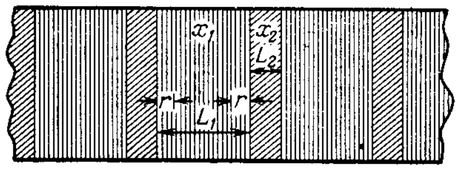


Рис. 7.10. Простая полосатая текстура. Пояснения в тексте.

занятых участками с концентрациями x_1 и x_2. Если площади (или длины) одинаковы, уравнение (7.5-4) имеет вид:

$$R(r) = (\Psi_{11} + \Psi_{22}) - \Psi_{12} \quad (7.5\text{-}5)$$

Иными словами, коэффициент корреляции в данном случае представляет собой разность между вероятностью попадания обоих концов диполя на идентичные участки и вероятностью их попадания на различные участки при случайном наложении диполя на текстуру. Очевидно, что при $r \to 0$ сумма $\Psi_{11} + \Psi_{22} \to 1$ и $\Psi_{12} \to 0$, поэтому $R(r) \to 1$. И наоборот, при возрастании r достигается такое его значение, при котором вероятности попадания концов диполя на одинаковые и различные по концентрации участки становятся равными. Коэффициент корреляции при этом равен нулю. Величина r, разумеется, зависит также и от размера текстуры. Вот почему функцию $R(r)$ используют для количественной оценки степени разделения.

Пример 7.2. Коррелограммы некоторых простых текстур и геометрическая интерпретация степени разделения.

На рис. 7.10 показана простая полосатая структура, в которой концентрация изменяется только в одном направлении. Текстура состоит из участка I длиной L_1 с концентрацией x_1, за которым следует участок II длиной L_2 с концентрацией x_2. Эта последовательность повторяется. Коэффициент корреляции вдоль линии, перпендикулярной полосам, можно определить из выражения (7.5-4) (см. Задачу 7.6):

$$R(r) = 1 - r\frac{L_1 + L_2}{L_1 L_2}; \quad r \leqslant \frac{2L_1L_2}{L_1 + L_2} \quad (7.5\text{-}6)$$

Можно построить коррелограмму для любого значения r. При $L_1 = L_2$ она имеет пилообразную форму с амплитудой колебаний от $+1$ до -1 и периодом $2L$. При $L_2 \neq L_1$ периодичность коррелограммы сохраняется, но $R(r) < 1$, за исключением случая, когда $r = 0$. Тогда $R(0) = 1$.

Из выражения (7.5-6) видно, что выполняется требование $R(0) = 1$. Коррелограмма — прямая линия, пересекающая абсциссу при

$$r = \frac{L_1L_2}{L_1 + L_2} \quad (7.5\text{-}7)$$

Подставляя (7.5-6) в уравнение (7.5-1) и интегрируя его, получим выражение для степени разделения:

$$s = \int_0^{L_1L_2/(L_1+L_2)} R(r)\,dr = \frac{1}{2}\frac{L_1L_2}{L_1 + L_2} = \frac{1}{4}\overline{L} \quad (7.5\text{-}8)$$

где $\overline{L}$ — среднее арифметическое между L_1 и L_2.

Полученный результат демонстрирует несколько интересных особенностей степени разделения. Во-первых, для системы, состоящей из двух компонентов, величина s не зависит от их концентрации. Дело в том, что s, по существу, определяет различия в размерах участков с концентрацией выше и ниже средней. Для такой степени размеры участков не зависят от концентрации компонента. Однако если имеется некое распределение концентрации (характер распределения не случайный), то следует ожидать изменения размеров участков при изменении концентрации. Во-вторых, величину s можно рассчитать для участков с концентрацией выше и ниже среднего значения. И наконец, из выражения (7.5-8) видно, что

$$s = L/4 \quad \text{при} \quad L_1 = L_2 = L \quad (7.5\text{-}9)$$

$$s = L_1/2 \quad \text{при} \quad L_1 \ll L_2 \quad (7.5\text{-}10)$$

Для простой текстуры, такой, например, какая описана выше, нет необходимости в статистической оценке степени разделения. Можно просто установить величины L_1 и L_2 или определить по Мору [14] толщину полос, представляющую собой расстояние между поверхностями равных концентраций $(L_1 + L_2)$ *. Однако цель настоящего обсуждения — пояснить физический и геометрический смысл степени разделения. Степень разделения — это важная характеристика текстуры для сложных смесей, с которыми обычно имеют дело в производстве полимеров. Для таких текстур не удается определить ширину полос.

Пример 7.3. Распределение степени разделения

Выше отмечалось, что для полного описания текстуры устанавливают уровень разрешения в соответствии с требуемой степенью однородности смеси и самой текстуры. Поэтому не приходится удивляться тому, что степень разделения может зависеть от уровня разрешения. Следовательно, варьируя уровень разрешения в интересующих нас пределах и определяя форму распределения степени разделения, можно лучше охарактеризовать текстуру. На рис. 7.11 показано изменение концентрации технического углерода в выдувной пленке из полиэтилена низкой плотности вдоль линии, перпендикулярной направлению экструзии [15].

На рис. 7.12 показано распределение степени разделения, которое можно рассчитать, изменяя уровень разрешения или размеры исследуемой пробы. Образцы пленки представлены на рис. 7.5. Для образца, показанного на рис. 7.5, *в*, отчетливо видны два характерных уровня степени разделения: примерно 6 и 0,5 см. Эти уровни соответствуют малой и средней частотам изменения концентраций технического углерода, показанным на рис. 7.11. На этом же рисунке приведена высокочастотная составляющая, ответственная за слабо различимую степень разделения в образцах, представленных на рис. 7.5. Точную количественную оценку текстуры, соответствующей этой степени разделения, выполнить экспериментальными методами оказалось невозможно. Предполагают, что между характерной величиной степени разделения и конструкцией смесительных устройств в экструдере существует количественная связь [15].

7.6. Интенсивность разделения

Интенсивность разделения определяется выражением

$$I = S^2/\sigma_0^2 \quad (7.6\text{-}1)$$

Она равна отношению экспериментальной дисперсии к генеральной дисперсии совершенно несмешанной системы. Под концентра-

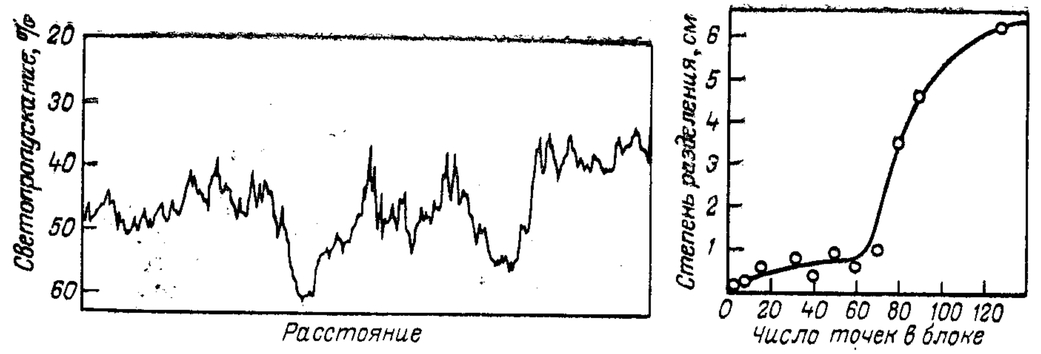


Рис. 7.11. Изменение концентрации технического углерода (в относительных единицах светопропускания) в образце полиэтиленовой пленки (рис. 7.5) вдоль линии, перпендикулярной направлению экструзии.

Рис. 7.12. Распределение степени разделения для образца полиэтиленовой пленки, показанной на рис. 7.5, *в*.

* Толщина полос полностью определяется выражением (7.8-1).

цией понимают объемную долю диспергируемой фазы в пробе. Поэтому для полностью несмешанной системы концентрация равна либо 1, либо 0. В свою очередь, I равна 1, в случае полного разделения (т. е. в любой точке находится либо только дисперсная фаза, либо только дисперсионная среда), и равна 0, когда концентрация диспергируемой фазы во всех точках одинакова ($S = 0$). Интенсивность разделения, следовательно, характеризует отклонение концентрации от среднего уровня в различных участках смеси, но не позволяет судить о размерах этих участков.

Как видно из уравнения (7.6-1), интенсивность разделения в какой-то мере характеризует макрооднородность на том уровне разрешения, на котором проводится исследование структуры. Возвращаясь к примеру с голубыми пакетами и определив один пакет как «систему» в целом, видим, что интенсивность разделения является мерой интенсивности вариаций оттенков голубого цвета и характеризует общую композиционную равномерность распределения голубого пигмента в пределах одного пакета. Таким образом, величину I можно рассматривать как частный случай индекса смешения.

Пример 7.4. Интенсивность разделения для двухкомпонентной композиции. Для лучшего усвоения понятия «интенсивность разделения» проанализируем простую двухкомпонентную композицию, показанную на рис. 7.9. В данном случае интенсивность разделения можно рассчитать теоретически. Предположим, что объемная доля (или доля занимаемой площади) участков композиции с концентрацией x_1 равна Φ_1, а доля участков композиции с концентрацией x_2 равна Φ_2. (Понятно, что $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$.) Концентрации x_1 и x_2 представляют собой содержание диспергируемой фазы соответственно в участках 1 и 2. Если предположить, что размер пробы меньше размеров участков, отличающихся по концентрации (и пренебречь небольшим числом проб, лежащих на границе участков), то среднюю концентрацию и экспериментальную дисперсию можно рассчитать из уравнений

$$\bar{x} = \Phi_1 x_1 + \Phi_2 x_2 \tag{7.6-2}$$

$$S^2 = \Phi_1 (x_1 - \bar{x})^2 + \Phi_2 (x_2 - \bar{x})^2 \tag{7.6-3}$$

Подставив выражения (7.6-3) и (7.3-7) в (7.6-1) и положив p равным Φ_1, получим выражение для интенсивности разделения:

$$I = \frac{\Phi_1 \Phi_2 (x_1 - x_2)^2}{\Phi_1 (1 - \Phi_1)} = (x_1 - x_2)^2 \tag{7.6-4}$$

Из выражения (7.6-4) следует, что интенсивность разделения равна $I = 1$ для системы с полным разделением компонентов ($x_1 = 1$, $x_2 = 0$ или $x_1 = 0$, $x_2 = 1$) и $I = 0$ для совершенно однородной композиции, когда $x_1 = x_2$. Видно, что интенсивность разделения не зависит от относительных размеров участков и характеризует отклонение концентраций от среднего значения.

Мы сконцентрировали внимание на анализе текстуры с позиций оценки степени и интенсивности разделения компонентов. Это не означает, однако, что такой подход к проблеме единственно возможный. Другой, заслуживающий внимания подход связан с анализом распределения частоты изменения концентрации. Этот подход успешно используют в технологии переработки (например, анализ распределения амплитуды колебаний при течении двухфазной жидкости [16]).

7.7. Описание процесса смешения

В предыдущем разделе описан метод количественной оценки некоторых свойств смесей, определяющих их композиционную однородность. Следующий логический шаг — установление связи полу-

ченных количественных характеристик с собственно процессом смешения, иными словами, установление функциональной связи между геометрией смесителя, режимом смешения, физическими свойствами смеси, а также начальными условиями, с одной стороны, и количественными характеристиками однородности смесей, — с другой. Разумеется, сделать этот шаг не просто. Прежде всего количественные методы обычно основаны на статистическом анализе отдельных проб смеси. Поэтому, чтобы определить количественные характеристики однородности смесей, исходя из параметров процесса смешения, нужно точно знать, как зависит распределение диспергируемой фазы в смеси от этих параметров. Однако это удается осуществить только для относительно простых систем. Для упорядоченного распределительного смешения действительно можно предсказать и число полос, и их расположение, и даже точное распределение компонентов и можно связать их с основными параметрами процесса смешения. В более распространенном случае обычного ламинарного смешения такую связь установить значительно сложнее.

Для упрощения количественного анализа ламинарного смешения разработан метод исследования изменения площади поверхности раздела фаз в процессе смешения. Увеличение площади поверхности раздела можно непосредственно связать с начальной ориентацией и общей деформацией системы [17, 3]. Величину деформации можно рассчитать, зная в деталях картину течения. В конечном счете общая деформация может служить количественной характеристикой ламинарного смешения. Ее можно связать с конструкцией смесителя, технологическими параметрами процесса смешения, физическими свойствами смеси и начальными условиями. Однако измерить общую деформацию жидкости нелегко. Не удается также установить непосредственную связь между расчетной величиной деформации и композиционной однородностью смеси, которая зависит от распределения элементов поверхности раздела внутри системы. Лишь в относительно простых случаях удается рассчитать ширину полос текстуры по величине общей деформации. В более общем случае для определения величины деформации, обеспечивающей заданную однородность смеси, приходится устанавливать эмпирические закономерности. Таким образом, деформация является характеристикой процесса, позволяющей установить связь между параметрами процесса смешения и качеством смеси. В дальнейшем некоторые из этих количественных подходов будут рассмотрены более детально.

7.8. Распределительное смешение

Выше (на рис. 7.1, *б*) была приведена схема упорядоченного распределительного смешения. Такой тип смешения осуществляется на практике в различного рода статических смесителях при комбинировании распределительного и ламинарного смешения. Подробнее этот процесс будет описан в гл. II. При упорядоченном смешении процесс перемешивания и качество смеси достаточно хорошо харак-

теризует ширина полос r, которая определяется отношением общего объема смеси к половине всей площади поверхности раздела [14]:

$$r = \frac{V}{0{,}5A} \tag{7.8-1}$$

Для одинаково расположенных и равных по размеру участков r представляет собой расстояние между соседними элементами текстуры. Числовое значение r полностью определяет качество таких регулярных смесей. Для статического смесителя значение r обратно пропорционально числу слоев, образовавшихся в результате перемешивания. Напомним, что для простой полосатой текстуры степень разделения равна одной четверти ширины одного слоя, или $s = r/8$. Но для столь простой смеси нет необходимости использовать такую статистическую характеристику текстуры, как степень разделения. Процесс смешения ведет к уменьшению ширины полос до требуемой величины; в принципе ширину полос можно уменьшить до молекулярного уровня.

Если упорядоченное распределительное смешение можно легко охарактеризовать количественно, то смешение, протекающее по механизму случайного распределения, охарактеризовать трудно. Этот вид смешения обычно используют для порошкообразных и гранулированных продуктов. Валентин [18] дал обзор различных моделей процесса смешения, описанных в литературе. Для смешения по механизму случайного распределения обычно оценивают степень отклонения макрооднородности смеси от макрооднородности идеальной случайной смеси при различных временах и условиях смешения. Обычно смешение осложняется протекающим одновременно расслоением смеси. В литературе описаны различные модели смешения [19—22].

7.9. Ламинарное смешение

При смещении двух вязких жидкостей * площадь поверхности раздела между ними увеличивается. Бротман и др. [17], а позже Спенсер и Уайли [3] установили, что площадь поверхности раздела является количественной мерой процесса смешения. В настоящем разделе показано влияние суммарной деформации вязкой жидкости на величину площади элемента поверхности раздела.

Рассмотрим произвольно ориентированный элемент поверхности раздела в поле простого сдвигового течения $v_x = \dot{\gamma}_{yx} y$ (рис. 7.13, *а*). Простое сдвиговое течение (установившееся или изменяющееся во времени) однородно. Это наиболее распространенный вид течения при смешении полимеров. В том случае, когда поле сдвигового течения при смешении неоднородно (т. е. скорость деформации неодинакова во всех точках поля), наши рассуждения остаются справедливыми, если их использовать при рассмотрении малого элемента объема, в пределах которого течение может быть аппроксимировано простым сдвигом. В момент времени t_0 элемент поверхности ограничен двумя векторами: $\boldsymbol{\rho}_1$ и $\boldsymbol{\rho}_2$. Площадь поверхности элемента равна:

$$A_0 = \frac{1}{2}|\mathbf{c}| = \frac{1}{2}|\boldsymbol{\rho}_1 \times \boldsymbol{\rho}_2| \tag{7.9-1}$$

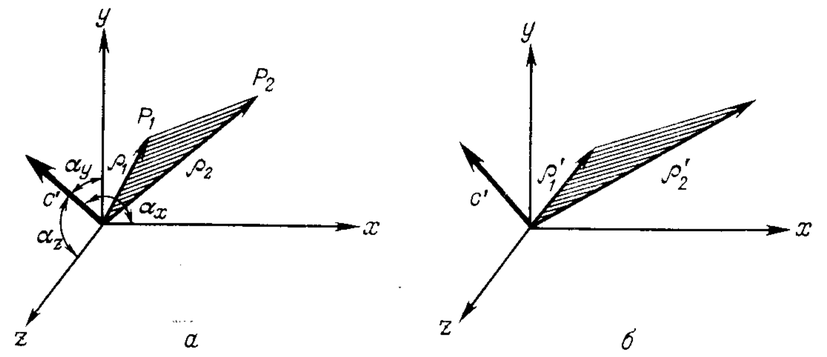


Рис. 7.13. Элемент поверхности раздела, расположенный между векторами ρ_1 и ρ_2 в поле простого сдвигового течения:

а — в момент времени t_0; *б* — через промежуток времени t'.

Вектор $\mathbf{c} = \boldsymbol{\rho}_1 \times \boldsymbol{\rho}_2$ нормален к поверхности. Его пространственная ориентация определяется двумя из трех направляющих косинусов: $\cos\alpha_x$, $\cos\alpha_y$ и $\cos\alpha_z$, удовлетворяющих уравнению

$$\cos^2\alpha_x + \cos^2\alpha_y + \cos^2\alpha_z = 1 \tag{7.9-2}$$

Значения $\cos\alpha_x$, $\cos\alpha_y$ и $\cos\alpha_z$ (см. рис. 7.13) можно определить через компоненты вектора $\mathbf{c}$ следующим образом:

$$\cos\alpha_x = \frac{c_x}{|\mathbf{c}|}; \quad \cos\alpha_y = \frac{c_y}{|\mathbf{c}|}; \quad \cos\alpha_z = \frac{c_z}{|\mathbf{c}|} \tag{7.9-3}$$

Позиционные векторы $\boldsymbol{\rho}_1$ и $\boldsymbol{\rho}_2$ можно определить через компоненты этих векторов:

$$\boldsymbol{\rho}_1 = x_1\boldsymbol{\delta}_x + y_1\boldsymbol{\delta}_y + z_1\boldsymbol{\delta}_z \tag{7.9-4}$$

$$\boldsymbol{\rho}_2 = x_2\boldsymbol{\delta}_x + y_2\boldsymbol{\delta}_y + z_2\boldsymbol{\delta}_z \tag{7.9-5}$$

где x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2 и z_2 — координаты точек P_1 и P_2 на рис. 7.13.

Подставив выражения (7.9-4) и (7.9-5) в (7.9-1), получим:

$$\mathbf{c} = \boldsymbol{\rho}_1 \cdot \boldsymbol{\rho}_2 = \begin{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_x & \boldsymbol{\delta}_y & \boldsymbol{\delta}_z \\ x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \end{vmatrix} = (y_1z_2 - z_1y_2)\,\boldsymbol{\delta}_x + (z_1x_2 - x_1z_2)\,\boldsymbol{\delta}_y + (x_1y_2 - x_2y_1)\,\boldsymbol{\delta}_z = c_x\boldsymbol{\delta}_x + c_y\boldsymbol{\delta}_y + c_z\boldsymbol{\delta}_z \tag{7.9-6}$$

* Многие процессы смешения твердых веществ с жидкостями, например диспергирование технического углерода, пигментов и волокон в полимерах, можно рассматривать как смешение жидкостей, поскольку в данном случае процесс смешения состоит, как правило, в распределении небольшого количества сильно наполненного полимера («концентрата») внутри системы.

Начальное значение площади поверхности раздела в момент времени t_0 равно:

$$A_0 = \frac{1}{2}|\mathbf{c}| = \frac{1}{2}\left(c_x^2 + c_y^2 + c_z^2\right)^{1/2} \tag{7.9-7}$$

Через промежуток времени Δt поверхность раздела займет новое положение между векторами $\boldsymbol{\rho}_1'$ и $\boldsymbol{\rho}_2'$:

$$\boldsymbol{\rho}' = \boldsymbol{\rho} + \mathbf{v}\Delta t \tag{7.9-8}$$

$\mathbf{v}$ — вектор скорости для простого сдвигового течения:

$$\mathbf{v} = \dot{\gamma}_{yx} y \boldsymbol{\delta}_x + (0)\,\boldsymbol{\delta}_y + (0)\,\boldsymbol{\delta}_z \tag{7.9-9}$$

или

$$\mathbf{v}\,\Delta t = \gamma y \boldsymbol{\delta}_x + (0)\,\boldsymbol{\delta}_y + (0)\,\boldsymbol{\delta}_z \tag{7.9-10}$$

где γ — общая деформация или деформация сдвига $\gamma = \int_0^t \dot{\gamma}_{yx}(t')\,dt'$.

Подставив (7.9-10) в (7.9-8), получим выражения, определяющие новые позиционные векторы $\boldsymbol{\rho}_1'$ и $\boldsymbol{\rho}_2'$ через их компоненты:

$$\boldsymbol{\rho}_1' = (x_1 + \gamma y_1)\,\boldsymbol{\delta}_x + y_1\boldsymbol{\delta}_y + z_1\boldsymbol{\delta}_z \tag{7.9-11}$$

$$\boldsymbol{\rho}_2' = (x_2 + \gamma y_2)\,\boldsymbol{\delta}_x + y_2\boldsymbol{\delta}_y + z_2\boldsymbol{\delta}_z \tag{7.9-12}$$

Векторное произведение $\boldsymbol{\rho}_1'$ и $\boldsymbol{\rho}_2'$ равно:

$$\mathbf{c}' = \boldsymbol{\rho}_1' \cdot \boldsymbol{\rho}_2' = \begin{vmatrix} \boldsymbol{\delta}_x & \boldsymbol{\delta}_y & \boldsymbol{\delta}_z \\ x_1 + \gamma y_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 + \gamma y_2 & y_2 & z_2 \end{vmatrix} = c_x\boldsymbol{\delta}_x + (c_y - \gamma c_x)\,\boldsymbol{\delta}_y + c_z\boldsymbol{\delta}_z \tag{7.9-13}$$

где c_x, c_y и c_z — компоненты вектора $\mathbf{c}$, определенного выражением (7.9-6).

Поэтому новая площадь поверхности раздела равна:

$$A = \frac{1}{2}|\mathbf{c}'| = \frac{1}{2}\left(c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 - 2c_x c_y\gamma + c_x^2\gamma^2\right)^{1/2} \tag{7.9-14}$$

Разделив (7.9-14) на (7.9-7) и использовав выражения для направляющих косинусов (7.9-3), получим отношение двух площадей в моменты времени $t_0 + \Delta t$ и t_0:

$$A/A_0 = (1 - 2\cos\alpha_x\cos\alpha_y\gamma + \cos^2\alpha_x\gamma^2)^{1/2} \tag{7.9-15}$$

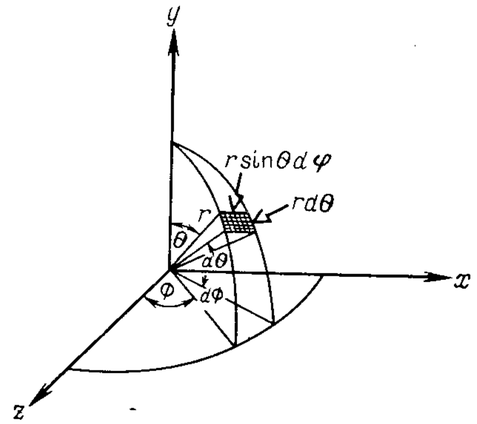
Это выражение, предложенное Спенсером и Уайли [3], показывает, что увеличение площади поверхности раздела зависит от начальной ориентации поверхности и суммарной деформации. При больших деформациях выражение (7.9-15) принимает вид

$$A/A_0 = |\cos\alpha_x|\,\gamma \tag{7.9-16}$$

Таким образом, получен важный вывод: увеличение площади поверхности раздела прямо пропорционально суммарной деформации. Следовательно, суммарную деформацию можно рассматривать как критерий количественной оценки процесса смешения.

Кроме того, из выражения (7.9-15) следует, что при малых значениях деформации площадь поверхности раздела может изменяться

Рис. 7.14. Сферические координаты r, θ, Φ.



в зависимости от ее начальной ориентации. Это означает, что деформация может приводить как к перемешиванию двух компонентов, так и к их разделению. Действительно, если вначале подвергнуть жидкость определенной деформации сдвига в одном направлении, а затем изменить направление деформации на обратное, то равная по величине, но обратная по направлению деформация вернет жидкость к ее исходному состоянию (диффузия отсутствует).

Выражение (7.9-15) иллюстрирует роль начальной ориентации поверхности раздела. Максимальное увеличение площади поверхности раздела достигается тогда, когда поверхность раздела лежит в плоскости yz ($\cos\alpha_x = 1$, $\cos\alpha_y = 0$). Если $\cos\alpha_x = 0$ или $c_x = 0$, то площадь поверхности раздела остается неизменной. Из выражения (7.9-6) видно, что это происходит, когда $z_1 = z_2 = 0$ или $y_1 = y_2 = 0$, т. е. когда поверхность A_0 лежит либо в плоскости xz, либо в плоскости xy. В первом случае плоскость не деформируется, а во втором она деформируется, но площадь остается той же * ($A = A_0$).

Следует, однако, помнить, что речь идет о трехмерной системе, в которой наиболее вероятно случайное распределение ориентаций элементов поверхности раздела. Поэтому для такой системы наибольший интерес представляет расчет суммарного увеличения площади поверхности раздела. Рассмотрим ряд элементов поверхности раздела одинаковой площади A_0 со случайным распределением ориентаций. Это означает, что имеется набор векторов $\mathbf{c}$, ориентированных случайно во всех направлениях. Доля векторов, ориентированных в некотором направлении, определяется отношением площади бесконечно малой площадки поверхности сферы радиусом $|\mathbf{c}|$ к общей площади поверхности сферы:

$$f(\theta, \Phi)\,d\theta\,d\Phi = \frac{1}{4\pi}\sin\Theta\,d\theta\,d\Phi \tag{7.9-17}$$

где θ и Φ — сферические координаты (рис. 7.14).

Поэтому $f(\theta, \Phi)\,d\theta\,d\Phi$ — вероятность нахождения вектора $\mathbf{c}$ в положении между углами θ и $\theta + d\theta$ и Φ и $\Phi + d\Phi$. Угол θ в сферической системе координат аналогичен углу α_y в декартовой системе координат, а угол Φ выражается через углы α_x и α_y следующим образом:

$$\cos\alpha_x = \sin\alpha_y\sin\Phi \tag{7.9-18}$$

* В последнем случае может оказаться, что перемешивание все же происходит, несмотря на постоянство площади поверхности раздела. Действительно, если рассматривать двумерное смешение в плоскости, то перемешивание происходит, но в этом случае критерием смешения будет не площадь, а периметр.

Уравнение (7.9-16) можно теперь представить как:

$$A/A_0 = |\sin\theta\cos\Phi|\,\gamma \tag{7.9-19}$$

Средняя величина изменения площади поверхности раздела равна:

$$\frac{A}{A_0} = \int_{\Phi=0}^{\Phi=2\pi}\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} |\sin\theta\sin\Phi|\,\gamma\frac{1}{4\pi}\sin\theta\,d\theta\,d\Phi = \frac{\gamma}{2} \tag{7.9-20}$$

Таким образом, отношение общей конечной площади поверхности раздела к общей начальной площади в системе со случайной ориентацией поверхностей при простом сдвиговом течении и больших деформациях равно половине суммарной величины деформации системы.

Систему, состоящую из беспорядочно распределенных кубиков диспергируемой фазы в массе дисперсионной среды, можно рассматривать как систему со случайно ориентированными, равными по размеру площадками поверхности раздела. Выражение (7.9-20) позволяет рассчитать суммарное изменение площади поверхности раздела для такой системы при больших деформациях (при допущении, что диспергируемая фаза и дисперсионная среда имеют одинаковые реологические свойства). Среднее значение ширины полос [см. (7.8-1)] можно рассчитать из выражения

$$r = \frac{2}{(A/A_0)\,(A_0/V)} \tag{7.9-21}$$

Подставив (7.9-20) в (7.9-21) и выразив отношение начальной площади поверхности раздела к объему через объемную долю дисперсной фазы x_v и длину стороны кубика L ($A_0/V = 6x_v/L$), получим:

$$r = \frac{2}{3}\frac{L}{\gamma x_v} \text{ (большая величина } \gamma) \tag{7.9-22}$$

или

$$r = 2r_0/\gamma \text{ (большая величина } \gamma) \tag{7.9-23}$$

где r_0 — начальная ширина полос, равная $L/(3x_v)$.

Таким образом, ширина полос обратно пропорциональна суммарной деформации. Кроме того, видно, что ширина полос пропорциональна начальному размеру кубика диспергируемой фазы и обратно пропорциональна объемной концентрации диспергируемой фазы. Следовательно, чем крупнее частицы и чем меньше объемная концентрация диспергируемой фазы, тем бо́льшая величина деформации необходима для достижения любого требуемого конечного значения ширины полос. Поэтому труднее ввести небольшое количество диспергируемой фазы в дисперсионную среду, чем приготовить смесь состава 1 : 1.

Чем крупнее частицы диспергируемой фазы, тем труднее перемешивать компоненты. Выражение (7.9-22) позволяет определить величину деформации, необходимой для уменьшения ширины полос до такого уровня, когда происходит усреднение смеси за счет молекулярной диффузии или броуновского движения при заданных значениях скорости деформирования и времени смешения. Установлено эмпирическое правило [24]: хорошее (адекватное) смешение достигается при величине деформации 18 000 ± 6000 единиц сдвига. Это соответствует уменьшению ширины полос примерно в 10^4 раз. Заметим, однако, что термин «адекватное смешение» определяется требованиями, предъявляемыми к смеси.

Мор и др. [14] предложили выражение для расчета увеличения площади поверхности раздела в процессе течения при растяжении. Позднее Эрвин [25] предложил уравнение для обобщенного однородного течения:

$$\frac{A}{A_0} = \left(\frac{\cos^2\alpha'}{\lambda_x^2} + \frac{\cos^2\beta'}{\lambda_y^2} + \frac{\cos^2\gamma'}{\lambda_z^2}\right)^{1,2} \tag{7.9-24}$$

где $\cos\alpha'$, $\cos\beta'$ и $\cos\gamma'$ — направляющие косинусы, определяющие ориентацию главных осей тензора деформации в исходном состоянии, а λ_x, λ_y и λ_z — главные удлинения (см. Задачу 7.7).

7.10. Функции распределения деформации

Если допустить, что ключевым параметром, определяющим качество ламинарного смешения, является суммарная деформация, то возникает следующая проблема: в большинстве промышленных смесителей и в технологии переработки вообще различные частицы жидкости подвергаются различным деформациям. Это справедливо для смесителей как периодического, так и непрерывного действия. В смесителях первого типа различия в деформировании возникают за счет разницы в величине пути, пройденного частицами жидкости внутри смесителя. В смесителях непрерывного действия кроме разницы в пути, пройденном частицами, важна еще разница во времени пребывания каждой частицы жидкости в смесителе. Для количественного описания различий в деформировании предложены функции распределения деформации [26], подобные классическим функциям распределения времени пребывания. В дальнейшем понятие «деформация» ограничим деформацией сдвига: $\gamma = \int_0^t \dot{\gamma}_{yx}(t')\,dt'$.

Смесители периодического действия

В смесителе периодического действия скорости сдвига неодинаковы в различных точках объема. Точно так же неодинаковы и времена пребывания частиц жидкости в зонах с различной скоростью сдвига. Следовательно, спустя некоторое время после начала смешения различные частицы жидкости будут отличаться по величине накопленной деформации сдвига γ. Функция распределения деформации (ФРД) $g(\gamma)\,d\gamma$ определяется объемной долей жидкости в системе, величина деформации сдвига которой лежит в интервале от γ до $\gamma + d\gamma$. Иными словами, это вероятность того, что за данное время смешения частица жидкости, поступившая в смеситель, накопит

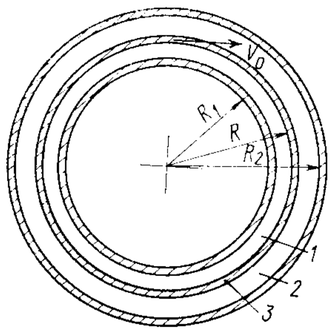


Рис. 7.15. Трехцилиндровый смеситель. Средний цилиндр вращается с постоянной окружной скоростью V_0:
1 — зона 1; *2* — зона 2; *3* — вращающийся цилиндр.

деформацию γ. Функция $g(\gamma)$ зависит от времени смешения. Интегрируя функцию распределения деформации $g(\gamma)\,d\gamma$, получим интегральную функцию распределения деформаций:

$$G(\gamma) = \int_0^{\gamma} g(\gamma)\,d\gamma \qquad (7.10\text{-}1)$$

где $G(\gamma)$ — объемная доля жидкости с деформацией сдвига меньше γ.

Среднее значение деформации сдвига в объеме $\bar{\gamma}$ определяется из уравнения

$$\bar{\gamma} = \int_0^{\gamma_{max}} \gamma g(\gamma)\,d\gamma \qquad (7.10\text{-}2)$$

Функции $g(\gamma)$ и $G(\gamma)$ зависят от конструкции смесителя, условий смешения и реологии жидкости.

Пример 7.5. ФРД для «трехцилиндрового смесителя».

Значение ФРД для смесителей периодического действия можно проиллюстрировать на примере простого «смесителя», состоящего из трех концентрических цилиндров (рис. 7.15). Внешний и внутренний цилиндры неподвижны, а средний цилиндр (нулевой толщины) вращается с окружной скоростью V_0. Смешиваемая жидкость находится между цилиндрами. ФРД жидкости зависит от положения среднего цилиндра относительно двух других. Пренебрегая влиянием кривизны, скорость сдвига в зонах 1 и 2 можно считать постоянной. Величина деформации сдвига через промежуток времени t определяется из уравнений

$$\gamma_1(t) = \beta/[x(1-\alpha)] \qquad (7.10\text{-}3) \qquad \gamma_2(t) = \beta/[(1-x)(1-\alpha)] \qquad (7.10\text{-}4)$$

где

$$\beta = V_0 t/R_2 \qquad (7.10\text{-}5) \qquad \alpha = R_1/R_2 \qquad (7.10\text{-}6)$$

а x — нормированное расстояние от среднего цилиндра до внутреннего равно:

$$x = (R - R_1)/(R_2 - R_1) \qquad (7.10\text{-}7)$$

Части общего объема «смесителя», занимаемые зонами 1 и 2, соответственно равны:

$$\Phi_1 = \frac{x^2 + \alpha x(2-x)}{1+\alpha} \qquad (7.10\text{-}8) \qquad \Phi_2 = 1 - \Phi_1 \qquad (7.10\text{-}9)$$

Среднее значение деформации определяется уравнением

$$\bar{\gamma} = \Phi_1\gamma_1 + \Phi_2\gamma_2 \qquad (7.10\text{-}10)$$

На рис. 7.16 представлена ФРД для случая, когда $\alpha = 0{,}95$ и $\beta = 1$, а x — переменная величина. Видно, что среднее значение деформации не зависит от положения среднего цилиндра, тогда как распределение деформации сильно изменяется в зависимости от x. При $x = 0{,}1$ примерно 10 % жидкости находится в зоне 1 и 90 % — в зоне 2, подвергаясь деформации в 200 и 22 единицы сдвига соответственно. Если, например, для смешения требуется минимум 40 единиц сдвига, то для того, чтобы все частицы жидкости подверглись минимальной деформации, время смешения (т. е. β) нужно почти удвоить. Такое увеличение времени приведет к «чрезмерному»

перемешиванию 10 % жидкости, подвергшейся деформации в 400 единиц сдвига. Перерасход энергии смешения и слишком большую продолжительность этого процесса можно предотвратить, поместив средний цилиндр на расстояние $x = 0{,}5$. Тогда при $\beta = 1$ для всех частиц жидкости требуемая величина деформации составляет 40 единиц сдвига. Разумеется, нужно стремиться к узкому распределению деформаций. Из приведенного примера следует, что при моделировании смесителей ФРД должна сохраняться неизменной.

Смесители непрерывного действия

Частицы жидкости, выходящие из непрерывного смесителя, отличаются как величиной накопленной деформации, так и временем пребывания в смесителе. Как уже было сказано ранее, подобно функции распределения времени пребывания, ФРД для непрерывных смесителей $f(\gamma)\,d\gamma$ определяется как доля объемного расхода на выходе из смесителя с суммарной деформацией сдвига, лежащей в интервале между γ и $\gamma + d\gamma$, или как вероятность того, что частицы жидкости на выходе накопят эту деформацию. Интегральная функция распределения деформации $F(\gamma)$ определяется выражением

$$F(\gamma) = \int_{\gamma_0}^{\gamma} f(\gamma)\,d\gamma \qquad (7.10\text{-}11)$$

Она представляет собой ту часть объемного расхода на выходе из смесителя, которая характеризуется деформацией, меньшей или равной γ; γ_0 — минимальная деформация. Среднее значение деформации потока на выходе из смесителя равно:

$$\bar{\gamma} = \int_{\gamma_0}^{\infty} \gamma f(\gamma)\,d\gamma \qquad (7.10\text{-}12)$$

ФРД, подобно функции распределения времен пребывания (ФРВП), можно рассчитать из профиля скоростей, поскольку он определяет обе функции. Обратное не всегда справедливо. Для расчета ФРД необходимо полное описание картины течения, а ФРВП часто можно рассчитать, имея неполную картину течения. Например, для аксиального кругового течения ньютоновской жидкости между двумя вращающимися коаксиальными цилиндрами (винтовое течение) ФРВП зависит только от аксиальной скорости, тогда как ФРД зависит от распределения аксиальной и тангенциальной скоростей. Следовательно, ФРД нельзя рассчитать из экспериментально определенной ФРВП.

Пример 7.6. Функция распределения деформации при течении между параллельными пластинами.

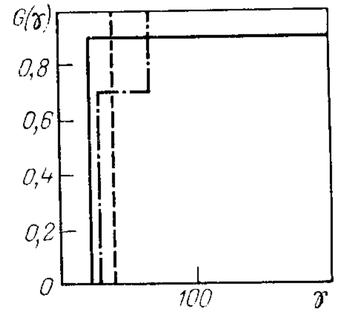


Рис. 7.16. Интегральная функция распределения деформаций в трехцилиндровом смесителе при $\beta = 1$ и $\alpha = 0{,}95$. Сплошная линия соответствует $x = 0{,}1$ ($\bar{\gamma} = 39{,}37$) или $x = 0{,}9$ ($\bar{\gamma} = 40{,}38$); пунктирная линия — $x = 0{,}5$ ($\bar{\gamma} = 40$); штрихпунктирная — $x = 0{,}3$ ($\bar{\gamma} = 39{,}77$) или $x = 0{,}7$ ($\bar{\gamma} = 40{,}18$).

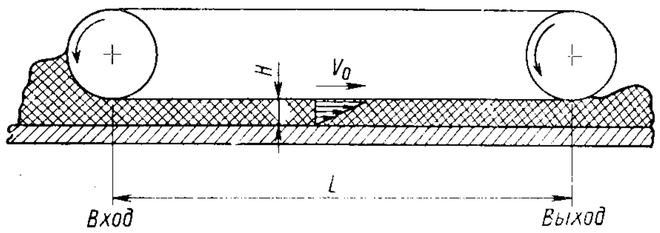


Рис. 7.17. Схематическое изображение непрерывного смесителя, составленного из параллельных пластин.

Две параллельные пластины, движущиеся относительно друг друга, можно рассматривать как идеализированный смеситель непрерывного типа. Одна плоскость, перпендикулярная пластинам, изображает вход в «смеситель», а другая плоскость, удаленная от первой на расстояние L, — выход из «смесителя» (рис. 7.17).

Допустим, что жидкость, поступающая в зазор между пластинами, не имеет никакой предыстории деформирования и что происходит полностью развившееся вынужденное течение между пластинами. Очевидно, что, хотя скорость во всей системе одинакова, чем ближе к верхней пластине, тем меньше время пребывания в «смесителе», а значит меньше деформация частиц жидкости. Кроме того, поскольку скорость потока у верхней пластины выше, часть выходящего из смесителя материала будет подвергаться меньшей деформации. Если расстояние между пластинами равно H, а скорость перемещения верхней пластины V_0, то при установившемся изотермическом вынужденном течении распределение скорости описывается уравнением

$$v_x = yV_0/H \tag{7.10-13}$$

Объемный расход, приходящийся на единичную ширину, равен:

$$q = V_0H/2 \tag{7.10-14}$$

Доля объемного расхода на участке между y и $y + dy$ составляет:

$$f(y)\,dy = \frac{dq}{q} = \frac{2y\,dy}{H^2} \tag{7.10-15}$$

Доля объемного расхода на участке, большем по размеру, чем y (так же, как доля скорости течения, соответствующая времени, меньшему t, где t — время пребывания жидкости на участке y), находится из соотношения

$$F(y) = \int_y^H f(y)\,dy = 1 - y^2/H^2 \tag{7.10-16}$$

Скорость сдвига $\dot{\gamma}$ равна:

$$\dot{\gamma} = V_0/H \tag{7.10-17}$$

Время пребывания жидкости на участке длиной L:

$$t = L/v_x = HL/(V_0y) \tag{7.10-18}$$

Используя уравнения (7.10-17) и (7.10-18), определим величину деформации сдвига как функцию y:

$$\gamma = \dot{\gamma}t = L/y \tag{7.10-19}$$

Минимальная деформация сдвига γ_0 равна L/H. Подставив (7.10-19) в (7.10-16), получим два выражения для ФРД:

$$F(\gamma) = 1 - \left(\frac{L}{H\gamma}\right)^2 \tag{7.10-20}$$

$$f(\gamma)\,d\gamma = \frac{2L^2}{H^2\gamma^3} \tag{7.10-21}$$

Используя выражение (7.10-15) или (7.10-21), получим среднее значение деформации:

$$\bar{\gamma} = \int_{\gamma_0}^{\infty} \gamma f(\gamma)\,d\gamma = \int_0^H \gamma f(y)\,dy = 2\frac{L}{H} \tag{7.10-22}$$

Таким образом

$$F(\gamma) = 1 - \left(\frac{\bar{\gamma}}{2\gamma}\right)^2 \tag{7.10-23}$$

Следует отметить, что если профиль скоростей $v_x(y)$ — непрерывная и однозначная функция, то среднее значение деформации (см. Задачу 7.11) определяется из следующего выражения:

$$\bar{\gamma} = \bar{t}\bar{\dot{\gamma}} = \bar{t}\,\frac{1}{H}\int_0^H \dot{\gamma}\,dy \tag{7.10-24}$$

где $\bar{t}$ — среднее время пребывания; $\bar{\dot{\gamma}}$ — среднее значение скорости сдвига.

На рис. 7.18 приведена ФРД в сравнении с аналогичной функцией для течения ньютоновской жидкости в круглой трубе. Полученный результат показывает, что среднее значение деформации пропорционально отношению L/H. Следовательно, для хорошего смешения расстояние между пластинами должно быть небольшим, а длина L большой. Рис. 7.18 свидетельствует об очень большой ширине распределения деформации. Жидкость, составляющая около 75 % объемного расхода, подвергается деформации ниже среднего уровня.

Чтобы лучше вникнуть в смысл ФРД, проследим за уменьшением ширины полос и послойным распределением объемного расхода между пластинами (рис. 7.19). Расстояние между пластинами разделено на десять слоев. Для схематического изображения ФРД допустим, что деформация в пределах одного слоя одинакова. Рассмотрим в каждом слое две кубические частицы диспергируемой фазы. Начальная ширина полос равна r_0. На рис. 7.19 показано начальное, промежуточное и конечное положения частиц в процессе деформирования и перемещения их во времени.

Как было показано выше, несмотря на то, что скорость сдвига по всему зазору между пластинами одинакова, суммарная деформация частиц обратно пропорциональна расстоянию от нижней неподвижной пластины, поскольку время пребывания частиц в зазоре различно (7.10-19). Поэтому ширина полос на выходе из смесителя возрастет с увеличением расстояния от нижней пластины, достигая максимальной величины (наименьшее смешение) на верхней пластине. Качество «продукта», изготовленного в таком смесителе, не будет полностью определяться уровнем деформации или шириной полос в сечении потока. Имеет также значение скорость потока

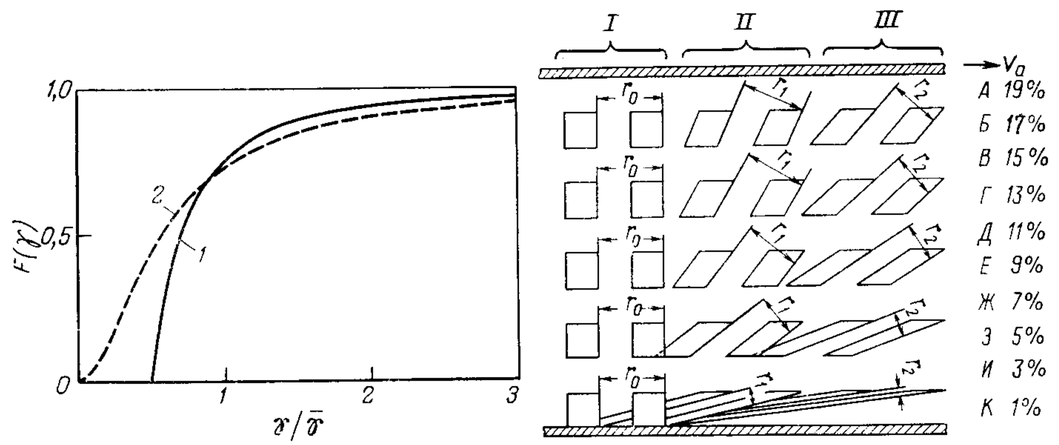


Рис. 7.18. Функции распределения деформаций для вынужденного течения в смесителе из параллельных пластин (*1*) и для ньютоновского ламинарного течения в круглой трубе (*2*).

Рис. 7.19. Схема изменения ширины полос на различных участках вынужденного потока жидкости в смесителе из параллельных пластин. Справа показана доля объемного расхода на выходе из смесителя в зависимости от высоты слоя; *I* — начальное; *II* — промежуточное; *III* — конечное положения. Пояснения в тексте.

в различных слоях. Как видно из рис. 7.19, на выходе из смесителя продукт на 17 % состоит из плохо перемешанного слоя *Б* и только на 1 % из хорошо перемешанного слоя *К*. ФРД определяется совместным влиянием накопленной деформации и локальной скорости течения.

Таким образом, можно предположить, что наличие осевого градиента давления, существенно влияющего на профиль скоростей, будет также оказывать значительное влияние на ФРД и, следовательно, на характеристики процесса смешения.

7.11. Распределение времен пребывания частиц жидкости в смесителе

Полимеры чувствительны к температуре, и продолжительное воздействие высоких температур может привести к их термической деструкции. Степень деструкции зависит от температурно-временно́й предыстории полимера. Зачастую полимеры перерабатывают в присутствии реакционноспособных добавок (вспенивающие агенты, сшивающие агенты), активируемых температурой, или полимеры сами реакционноспособны (например, реактопласты). В таких системах глубина протекания химических реакций зависит от температурно-временно́й истории деформирования. Экструдаты многих полимеров (например, полиамида 6,6) содержат некоторое (непостоянное) количество «геля», что может быть результатом избыточного пребывания небольшой фракции полимера в цилиндре экструдера. Во всех перечисленных случаях количественный расчет и проектирование требуют подробного знания функции распределения времен пребывания (ФРВП). Кроме того, в технологии переработки полимеров время, необходимое для очистки системы или заправки материала, также определяется природой этой функции. Поэтому помимо описанной ранее взаимосвязи ФРД с ФРВП для проектирования и управления процессом переработки полимеров важное значение имеют расчет и экспериментальная оценка ФРВП.

Настоящий раздел посвящен описанию природы функции РВП применительно к ламинарному течению. Определение ФРВП дано Данквертсом [27]. Установим вначале различие между внутренней ФРВП $g(t)\,dt$ и внешней ФРВП $f(t)\,dt$. Первая функция определяется долей объема жидкости внутри системы, характеризующейся временами пребывания в интервале между t и $t + dt$, а вторая — долей объемного расхода на выходе, характеризующейся временами пребывания в интервале между t и $t + dt$. Исходя из этого, интегральные функции $G(t)$ и $F(t)$ определяются соответственно из выражений

$$G(t) = \int_0^t g(t)\,dt \qquad (7.11\text{-}1) \qquad\qquad F(t) = \int_{t_0}^t f(t)\,dt \qquad (7.11\text{-}2)$$

Отсюда следует, что

$$G(\infty) = F(\infty) = 1 \qquad (7.11\text{-}3)$$

Среднее значение времени пребывания определяется как

$$\bar{t} = \int_{t_0}^{\infty} tf(t)dt \qquad (7.11\text{-}4)$$

и равно объему системы, деленному на объемный расход.

Пример 7.7. Количественные соотношения между ФРВП.

Рассмотрим систему с установившимся непрерывным течением белой жидкости с объемным расходом Q, характеризующуюся определенной ФРВП, $F(t)$ или $f(t)\,dt$. Предположим, что в момент времени $t = 0$ в систему начинают подавать красную жидкость с тем же расходом и с такими же свойствами. Через промежуток времени t в соответствии с определением ФРВП установится следующий материальный баланс «красной» жидкости:

$$Q - QF(t) = \frac{d}{dt}[VG(t)] \qquad (7.11\text{-}5)$$

где Q — объемный расход этой жидкости на входе в систему; $QF(t)$ — объемный расход на выходе из системы; $\frac{d}{dt}[VG(t)]$ — скорость изменений внутри системы; V — общий объем системы.

Положив величину Q постоянной (постоянная плотность), из выражений (7.11-5) и (7.11-1) получим:

$$g(t) = \frac{1 - F(t)}{\bar{t}} \qquad (7.11\text{-}6)$$

Здесь $\bar{t}$ — среднее значение времени пребывания, определяемое выражением (7.11-4), равное также

$$\bar{t} = V/Q \qquad (7.11\text{-}7)$$

Используя выражение (7.11-6), можно получить соотношения между различными ФРВП, приведенные ниже.

Дано: $f(t)$. Тогда

$$F(t) = \int_0^t f(t')\,dt'; \quad g(t) = \frac{1}{\bar{t}} - \frac{1}{\bar{t}}\int_{t_0}^t f(t)\,dt \quad (t \geqslant t_0)$$

$$G(t) = \frac{t}{\bar{t}} - \frac{1}{\bar{t}}\int_{t_0}^t\int_{t_0}^{t'} f(t'')\,dt''\,dt' \quad (t \geqslant t_0)$$

Дано: $F(t)$. Тогда

$$f(t) = \frac{dF(t)}{dt}; \quad g(t) = \frac{1 - F(t)}{\bar{t}} \quad (t \geqslant t_0)$$

$$G(t) = \frac{t}{\bar{t}} - \frac{1}{\bar{t}}\int_{t_0}^t F(t')\,dt' \quad (t \geqslant t_0)$$

Дано: $g(t)$. Тогда

$$f(t) = -\bar{t}\frac{dg(t)}{dt}\,(t \geqslant t_0); \quad F(t) = 1 - \bar{t}g(t) \quad (t \geqslant t_0)$$

$$G(t) = \int_0^t g(t')\,dt'$$

Дано: $G(t)$. Тогда

$$f(t) = -\bar{t}\frac{d^2G(t)}{dt^2} \quad (t \geqslant t_0); \quad F(t) = 1 - \bar{t}\frac{dG(t)}{dt} \quad (t \geqslant t_0)$$

$$g(t) = \frac{dG(t)}{dt}$$

Исходя из ФРВП можно себе представить два экстремальных случая течения: пробковое течение, при котором отсутствует распределение времен пребывания, и смешение в емкости с мешалкой, когда происходит непрерывное перемешивание жидкости. ФРВП для последнего случая имеет вид:

$$F(t) = 1 - e^{-t/\bar{t}} \tag{7.11-8}$$

В этом случае из-за идеального перемешивания внешняя и внутренняя функции РВП идентичны. Это легко проверить, положив минимальное время пребывания равным нулю. Для ламинарного смешения, при котором ФРВП рассчитывают из профиля скоростей, это в принципе невозможно. Следует отметить, что в сложных системах для расчета ФРВП необходимо точное описание траектории движения жидкости между субсистемами.

Во многих случаях, когда ФРВП нельзя рассчитать теоретически, разрабатывают экспериментальные способы ее оценки. Эти методы связаны с введением в систему «трассера» и регистрацией его концентрации на выходе. Такие эксперименты подробно описаны в литературе. Большинство из них предполагает образование пробкового потока в системе при впуске «трассера». В тех случаях, когда это не удается сделать, нужно применять специальные приемы введения «трассера» (введение по сигналу или в количестве, пропорциональном локальной скорости). В противном случае приходится прибегать к сложным поправкам. Вообще говоря, при ступенчатом введении «трассера» непосредственно получаем функцию $F(t)$, а при импульсном — функцию $f(t)$.

Пример 7.8. РВП для полностью развившегося ламинарного течения ньютоновской жидкости в трубе.

Распределение скоростей следующее:

$$v_z = C(R^2 - r^2) \qquad (7.11\text{-}9), \qquad \text{где } C = \Delta P/(4L\mu) \qquad (7.11\text{-}10)$$

Время пребывания частицы жидкости в сосуде зависит от ее радиальной координаты:

$$t = \frac{L}{v_z} = \frac{L}{C(R^2 - r^2)} \tag{7.11-11}$$

где L — длина трубы.

Минимальное время пребывания в центре трубы равно:

$$t_0 = L/(CR^2) \tag{7.11-12}$$

Следовательно, диапазон изменения времени пребывания — от $t = t_0$ до $t \to \infty$. Выражение (7.11-11) можно привести к виду:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{1 - (r/R)^2} \tag{7.11-13}$$

Доля объемного расхода, соответствующая времени пребывания от t до $t + dt$, равна расходу в зазоре между радиусами r и $r + dr$:

$$dQ = 2\pi r v_z\, dr \tag{7.11-14}$$

Поэтому, как следует из определения $f(t)\,dt$

$$f(t)\,dt = \frac{dQ}{Q} = \frac{2\pi r v_z\, dr}{\int_0^R 2\pi r v_z\, dr} = \frac{2 r v_z\, dr}{R^2 L/2t_0} \tag{7.11-15}$$

Теперь, используя выражение (7.11-13) и исключая r, получим для времени t:

$$f(t)\,dt = \frac{2t_0^2}{t^3}\,dt \quad t \geqslant t_0 \tag{7.11-16}$$

$$f(t)\,dt = 0 \quad t < t_0$$

Используя (7.11-4) или (7.11-7), получим выражение для среднего значения времени пребывания:

$$\bar{t} = \int_{t_0}^{\infty} t f(t)\,dt = 2t_0 \tag{7.11-17}$$

С помощью соотношений, приведенных на с. 211, можно получить и другие функции распределения. Ниже приведены формулы для расчета этих функций:

$$\begin{cases} F(t) = \int_{t_0}^{t} \dfrac{2t_0^2}{t^3}\,dt = 1 - \left(\dfrac{t_0}{t}\right)^2 & (t \geqslant t_0) \\ F(t) = 0 & (t < t_0) \end{cases} \tag{7.11-18}$$

$$\begin{cases} g(t)\,dt = \dfrac{1 - F(t)}{\bar{t}}\,dt = \dfrac{t_0}{2t^2}\,dt & (t \geqslant t_0) \\ g(t)\,dt = \dfrac{1}{\bar{t}}\,dt = \dfrac{1}{2t_0}\,dt & (t \leqslant t_0) \end{cases} \tag{7.11-19}$$

$$\begin{cases} G(t) = \dfrac{t}{\bar{t}} - \dfrac{1}{\bar{t}} \int_{t_0}^{t} F(t)\,dt = 1 - \dfrac{t_0}{2t} & (t \geqslant t_0) \\ G(t) = \dfrac{t}{2t_0} & (t \leqslant t_0) \end{cases} \tag{7.11-20}$$

7.12. Обобщение функций распределения

В предыдущем разделе показано, как функции распределения деформации можно выразить в терминах, принятых для классического определения функций распределения времен пребывания. Подобным же образом можно определить другие необходимые функции, заменив время или деформацию на другие интересующие нас переменные или комбинации переменных. Так, обобщенную функцию $g(x)\,dx$ можно рассматривать как долю материала внутри системы, обладающего определенным свойством, изменяющимся в диапазоне от x до $x + dx$. А функцию $f(x)\,dx$ можно рассматривать как часть объемного расхода, характеризуемого определенным показателем в пределах между x и $x + dx$. Переменной x может быть время пребывания t, суммарная деформация γ или другая, представляющая интерес переменная, например, температура T, если требуется определить критический диапазон воздействия температуры. Переменной величиной может быть произведение времени на температуру для термочувствительных материалов (когда критическим параметром является термическая предыстория материала) или напряжение сдвига τ при диспергирующем смешении.

7.13. Флуктуация состава во времени

До настоящего момента при описании непрерывного процесса смешения речь шла о композициях постоянного состава. Основная задача смешения — иметь на выходе из смесителя в любой момент

времени однородный по составу поток жидкости. Однако условия на входе в смеситель практически никогда не бывают постоянны во времени. Эффективность действия непрерывного смесителя зависит от того, как хорошо он может выравнивать начальные флуктуации концентрации во времени. Иными словами, предположим, что поток на входе в смеситель имеет концентрацию C_i (среднюю по сечению), изменяющуюся во времени. Требуется определить концентрацию C_0 выходящего потока как функцию времени. Если не все частицы жидкости имеют одинаковое время пребывания в смесителе вследствие неоднородности поступления в него, то смешение приводит к тому, что вытекающий поток характеризуется меньшей вариацией состава, чем входящий. Этот вопрос был исследован и решен Данквертсом [27].

Флуктуации концентраций во времени на входе и выходе можно выразить через отклонения от среднего значения концентрации $\overline{C}$, которое остается постоянным:

$$C_i(t) = \overline{C} + \delta_i(t) \qquad (7.13\text{-}1) \qquad\qquad C_0(t) = \overline{C} + \delta_0(t) \qquad (7.13\text{-}2)$$

где δ_i и δ_0 — отклонения от среднего значения концентрации на входе и выходе потока соответственно.

Из определения дисперсии следует, что

$$\sigma_i^2 = \overline{\delta_i^2} \qquad (7.13\text{-}3) \qquad\qquad \sigma_0^2 = \overline{\delta_0^2} \qquad (7.13\text{-}4)$$

где σ_i^2 и σ_0^2 — соответственно входная и выходная дисперсии флуктуаций концентрации, которые остаются неизменными.

Требуется определить отношение σ_0^2/σ_i^2.

Концентрация $C_0(t)$ определяется суммированием на выходе в момент времени t концентраций всех частиц жидкости, вошедших в смеситель в разное время. Величина $C_0(t)$ определяется из выражения

$$C_0(t) = \int_0^\infty C_i(t-\theta)\, f(0)\, d\theta \qquad (7.13\text{-}5)$$

где $C_i(t-\theta)$ — концентрация на входе в потоке частиц жидкости, которые попали в смеситель в момент времени $t-\theta$ и, следовательно, находились в смесителе в течение времени θ.

Выражение (7.13-5) можно переписать следующим образом:

$$\delta_0(t) = \int_0^\infty \delta_i(t-\theta)\, f(0)\, d\theta \qquad (7.13\text{-}6)$$

и

$$[\delta_0(t)]^2 = \left[\int_0^\infty \delta_i(t-\theta)\, f(0)\, d\theta\right]^2 \qquad (7.13\text{-}7)$$

С помощью выражения

$$\left[\int_0^\infty f(y)\, dy\right]^2 = 2\int_{y=0}^\infty \int_{r=0}^\infty f(y)\, f(y+r)\, dy\, dr \qquad (7.13\text{-}8)$$

где $f(y)$ — произвольная функция y, (7.13-5) можно представить в виде:

$$[\delta_0(t)]^2 = 2\int_0^\infty \int_0^\infty \delta_i(t-\theta)\, \delta_i(t-\theta+\tau)\, f(0)\, f(\theta+\tau)\, d\theta\, d\tau \qquad (7.13\text{-}9)$$

Усреднив флуктуацию концентраций по времени, получим:

$$\sigma_0^2 = \overline{\delta_0^2} = 2\int_0^\infty \int_0^\infty \overline{\delta_i(t-\theta)\, \delta_i(t-\theta+\tau)}\, f(\theta)\, f(\theta+\tau)\, d\theta\, d\tau \qquad (7.13\text{-}10)$$

Коэффициент корреляции

$$R(\tau) = \frac{\overline{\delta_i(t')\, \delta_i(t'+\tau)}}{\sigma^2} \qquad (7.13\text{-}11)$$

(где $t' = t-\theta$) определяется из выражения (7.5-2), где пара сравниваемых точек взята в одном и том же месте, но с разрывом во времени τ. Эта величина известна как нормированная автокорреляционная функция C_i за период времени τ. Подставив выражение (7.13-11) в (7.13-10), получим:

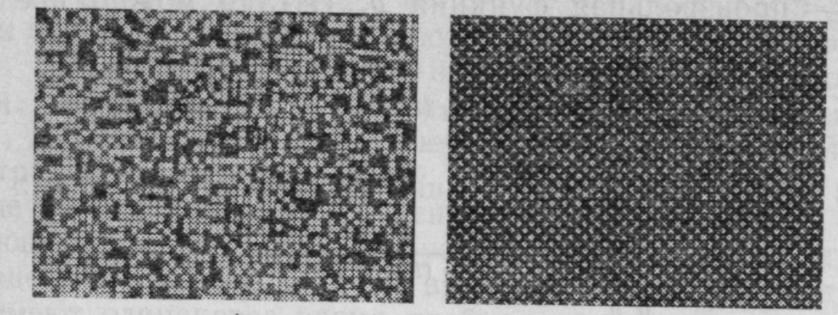
$$\sigma_0^2/\sigma_i^2 = 2\int_{\theta=0}^\infty \int_{\tau=0}^\infty R(\tau)\, f(0)\, f(\theta+\tau)\, d\theta\, d\tau \qquad (7.13\text{-}12)$$

Нормированную автокорреляционную функцию $R(\tau)$ можно рассчитать из представительной выборки концентраций на входе как функцию времени. Она характеризует временной масштаб флуктуаций и их периодичность. Флуктуацию РВП $f(\theta)\, d\theta$ можно рассчитать теоретически, если известна картина течения, или определить экспериментально любым из обычно применяемых «трассерных» методов.

Очевидно, что величина временных флуктуаций концентрации на выходе зависит как от условий входа, так и от характера РВП, и в особенности от их взаимодействия (см. Задачу 7.15). Только исключительный случай пробкового течения не приводит к уменьшению флуктуаций концентрации. Такие условия течения можно наблюдать при использовании различных видов перерабатывающего оборудования, например одно- и двухчервячных экструдеров. Этот вид оборудования обеспечивает очень узкое РВП, что во многих отношениях является большим преимуществом. Однако в отношении выравнивания флуктуаций в составе композиций, подаваемых в питатель экструдера, возможности экструзионных машин ограничены. Поэтому необходимо тщательно следить за дозированием отдельных элементов композиции, подаваемых на вход в экструдер.

Задачи

7.1. **Механизмы смешения.** Рассмотрите процесс каландрования в производстве поливинилхлоридного покрытия для полов. Технологическая линия состоит из резиносмесителя, осуществляющего сухое смешение ПВХ, смесителя закрытого типа, питающего одночервячный экструдер, снабженный неподвижным смесителем, питающим первый зазор каландра.



1 2

Рис. 7.20. Два образца смеси, состоящей из черных и белых квадратов.

1. Какие механизмы смешения наблюдаются здесь?
2. Назовите места, где проявляется каждый механизм.

7.2. **Случайные и упорядоченные смеси.** На рис. 7.20 показаны два образца смеси, состоящей из черных и белых квадратов. Образец 1 получен подбрасыванием квадратных жетонов. Если жетон падает «лицом» вверх, то квадрат — черный.

1. На какой образец будет похожа полученная смесь, если взять одинаковое большое количество белых и черных частиц и поместить их в V-образный барабанный смеситель?

2. Какой тип распределения следует ожидать в каждом случае, если отобрать от образцов 1 и 2 много маленьких проб и определить долю черных частиц в каждой пробе?

3. Какова дисперсия концентрации для каждого распределения, полученного по п. 2?

7.3. **Макрооднородность и текстура.**

1. Одинакова ли статистика первого порядка для двух образцов смеси, показанных на рис. 7.20 (т. е. являются ли они макрооднородными)?

2. Отличаются ли они по текстуре?

3. Разработайте программу к компьютеру для оценки степени разделения для образца 1.

7.4. **Биномиальное распределение.** Рассмотрите случайную смесь частиц одинакового размера дисперсионной среды и диспергируемой фазы. Пусть доля диспергируемой фазы в смеси равна p. Отберите много проб этой смеси, так чтобы в каждой пробе было точно n частиц.

1. Покажите, что распределение диспергируемой фазы в пробах описывается уравнением (7.3-1).

2. Выведите выражение, определяющее среднее значение концентрации и дисперсию распределения. (*Ответ:* $\sigma^2 = p\,(1-p)/n$).

7.5. **Коэффициент корреляции для двухкомпонентной смеси.** Рассмотрите текстуру двухкомпонентной смеси с концентрациями диспергируемой фазы x_1 и x_2 (см. рис. 7.9). Проведя мысленно процедуру «наложения диполей», можно увидеть, что k_{11} из них легли обоими концами на смесь с концентрацией x_1, k_{22} — обоими концами на смесь с концентрацией x_2, а k_{12} легли одним концом на композицию x_1, а другим — на x_2.

1. Покажите, что среднее значение концентрации определяется выражением

$$\bar{x} = \frac{2k_{11} + k_{12}}{2N} x_1 + \frac{2k_{22} + k_{12}}{2N} x_2$$

где $N = k_{11} + k_{22} + k_{12}$.

2. Покажите, что дисперсия определяется выражением

$$S^2 = \frac{(2k_{11} + k_{12})\,(2k_{22} + k_{12})}{(2N-1)\cdot 2N}\,(x_1 - x_2)^2$$

3. Используя полученные выше результаты, покажите, что коэффициент корреляции определяется из выражения (7.5-4), где для большого числа диполей $\psi_{11} = k_{11}/N$; $\psi_{22} = k_{22}/N$; $\psi_{12} = k_{12}/N$ и $\Phi_1/\Phi_2 = (2k_{11} + k_{12})/(2k_{22} + k_{12})$.

7.6. **Степень разделения для полосатой текстуры.** Используя выражение (7.5-4), покажите, что степень разделения в направлении, перпендикулярном полосам текстуры (см. рис. 7.10), описывается выражением (7.5-8).

Рекомендация: значения вероятностей в выражении (7.5-4) можно оценить «наложением диполя» (мысленно). Вероятность того, что один конец диполя попадет на участок 1, равна $L_1/(L_1 + L_2)$. Вероятность того, что этот конец окажется на расстоянии не менее r от любой из границ, равна

$$\frac{L_1}{L_1 + L_2}\,\frac{L_1 - 2r}{L_1}$$

Вероятность того, что другой конец диполя попадет на участок 1, равна единице. Поэтому приведенное выражение определяет вероятность того, что эти диполи обоими концами попадут на участок 1. Существуют дополнительные диполи, попавшие на участок 1.

7.7. **Увеличение площади поверхности раздела при однородном течении.** Увеличение площади поверхности раздела при однородном течении определяется выражением (7.9-24). Покажите, что для случая простого сдвигового течения выражение (7.9-24) преобразуется в выражение (7.9-15).

Рекомендация: учтите, что углы между главными осями сфероида деформации и направлением x (направление сдвига) χ и $\chi + \pi/2$ связаны с величиной общей деформации γ соотношением

$$\gamma = 2\operatorname{ctg} 2\chi,$$

а удлинения вдоль главных осей тензора деформации равны:

$$\lambda_x = \operatorname{ctg}\chi; \quad \lambda_y = 1/\lambda_x; \quad \lambda_z = 1$$

Угол между главными осями и направлением x в начальном состоянии χ_0 определяется из выражения

$$\sin\chi_0 = \cos\chi$$

Выразите углы α' и β' через углы α_x, α_y и χ_0 и подставьте в (7.9-24).

7.8. **Распределение элементов площади поверхности раздела при больших деформациях для простого сдвига.** Рассмотрите случайно распределенные и равные по размеру элементы площади поверхности раздела в простом сдвиговом потоке реологически однородной среды. По достижении заданной величины деформации элементы площади поверхности раздела будут отличаться по размерам: появится некоторое распределение элементов площади поверхности раздела вследствие развития деформации сдвига.

1. Покажите, что дисперсия распределения равна:

$$\left(\frac{\sigma}{\overline{A}}\right)^2 = \frac{\overline{A^2}}{(\overline{A})^2} - 1 = \frac{\gamma^2 + 12}{3\gamma^3}$$

где $\overline{A^2}$ — среднее значение квадрата площади элемента, а $\overline{A}$ — среднее значение площади $\left(\overline{A} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} A_i$; здесь N — число элементов площади$\right)$.

2. Было установлено *, что среднее значение квадрата площади поверхности раздела элементов для любой однородной деформации равно:

$$\overline{\left(\frac{A'}{A_0}\right)^2} = \frac{1}{3}\lambda_1^2\lambda_2^2\lambda_3^2\left(\lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2}\right)$$

где A_0 — начальная поверхность, а λ_i — главные удлинения.

Покажите, что это выражение совместно с (7.9-20) приводит для простого сдвига к выражению, записанному в п. 1.

---

* *A. S. Ladge*, частное сообщение, 1976.

7.9. **Функции распределения деформации при пуазейлевом течении.**

1. Выведите выражение ФРД $F(\gamma)$ для полностью развившегося изотермического ламинарного течения ньютоновской жидкости в трубе. [*Ответ:* $F(\gamma) = 1 - 2/(1 + c^2/2 + \sqrt{1 + c^2})$; $c = \gamma R/L$.]

2. Рассчитайте среднее значение деформации.

3. Какая доля потока на выходе из трубы будет иметь деформацию меньше 100, если длина трубы 1 м, а радиус трубы 0,01 м? (*Ответ:* 0,3137)

7.10. **Функция распределения деформации при течении между параллельными пластинами.**

1. Выведите выражения ФРД $F(\gamma)$ для течения между параллельными пластинами (см. Пример 7.6) при наличии градиента давления. Профиль скоростей определяется выражением

$$v_x = \left[\xi + 3\xi \frac{q_p}{q_d}(1 - \xi)\right] V_0$$

где $\xi = y/H$, а q_p и q_d — соответственно объемные расходы под давлением и при вынужденном течении, отнесенные к единичной ширине цели. Их отношение A равно:

$$A = \frac{q_p}{q_d} = \frac{1}{6}\left(-\frac{dP}{dx}\right)\frac{H^2}{V_0}$$

$$\left\{\textit{Ответ: } F(\xi) = 1 - \frac{\xi^2}{1+A}[1 + A(3 - 2\xi)]; \quad \gamma = \frac{L}{H}\left[\frac{1 + 3A(1-2\xi)}{\xi + 3\xi A(1-\xi)}\right]\right\}.$$

2. Рассчитайте среднее значение деформации. $\left[\textit{Ответ: } \bar{\gamma} = 2\frac{L}{H(1+A)}.\right]$

3. Постройте график зависимости ФРД от q_p/q_d в интервале $-\frac{1}{3} < \frac{q_p}{q_d} < \frac{1}{3}$.

7.11. **Соотношение между средними значениями деформации и скорости сдвига.** В разд. 7.10 показано, что в случае непрерывного однозначного профиля скоростей при сдвиговом течении типа $v_x(y)$ справедливо следующее соотношение:

$$\gamma = \bar{\dot{\gamma}}\bar{t} = \bar{t}\,\frac{1}{H}\int_0^H \dot{\gamma}\,dy$$

1. Докажите это соотношение.

2. Проверьте справедливость этого соотношения с помощью Задач 7.9 и 7.10.

Рекомендация: Начните с определения $\bar{\gamma}$ из выражения (7.10-2), выразите γ через $\dot{\gamma}$ и t и используйте соотношение $f(\gamma)\,d\gamma = dQ/Q$.

7.12. **Чистка круглого канала.** Через круглый канал пропускают полимер красного цвета. В момент времени t начинают вводить полимер белого цвета для очистки канала от красного полимера. Рассчитайте объемную долю красного полимера, оставшегося в канале в момент времени, когда первые следы белого полимера появятся на выходе из канала, при условии, что речь идет о ньютоновских жидкостях одинаковой вязкости и плотности. (*Ответ:* 0,5).

7.13. **Распределение времени пребывания в двух системах, расположенных последовательно.** На рис. 7.21 показаны две комбинации емкостей — трубы и сосуда с мешалкой, обеспечивающей хорошее перемешивание.

1. Докажите, что в обеих комбинациях распределение времени пребывания одинаково, если в трубе происходит пробковое течение.

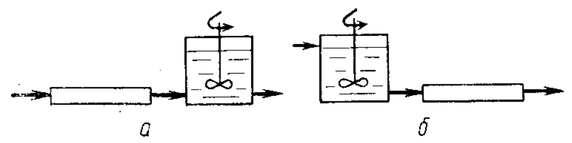
2. Сделайте то же самое для ламинарного течения в трубе.

7.14. **Отклонение распределения времени пребывания в сосуде с непрерывным перемешиванием.** Функция РВП $F(t)$ для сосуда с непрерывным перемешиванием определяется выражением (7.11-8).

1. Рассчитайте $f(t)\,dt$ [*Ответ:* $f(t)\,dt = (1/\bar{t})\,e^{-t/\bar{t}}$.]

Рис. 7.21. Системы с различной последовательностью расположения емкостей:

а — труба — сосуд с мешалкой; *б* — сосуд с мешалкой — труба.



2. Функция $f(t)\,dt$ выражает также вероятность того, что поступающие в смеситель частицы жидкости выйдут из него через интервал времени t. Дайте вывод этой функции в терминах теории вероятности *.

3. Распространите полученный вывод на серию из N сосудов.

Рекомендация: представьте объем жидкости в сосуде как совокупность большого числа частиц жидкости; затем предположите, что в каждый бесконечно малый промежуток времени в сосуд поступает частица жидкости объемом $Q\delta t$, а другая частица наугад извлекается из сосуда; каждое извлечение частицы можно рассматривать как опыт Бернулли. $\{\textit{Ответ: } f(t)\,dt = [1/(N-1)!]\,(t/\bar{t})^{N-1}e^{-t/\bar{t}}(dt/\bar{t}).\}$

7.15. **Затухание синусоидальных флуктуаций состава на входе в непрерывный смеситель** [23]. Флуктуации концентрации на входе в непрерывный смеситель определяются выражением

$$\delta_i(t) = \delta_{iM}\cos\frac{2\pi t}{T}$$

где δ_{iM} — амплитуда колебаний концентрации около среднего значения; T — период колебаний.

1. Рассчитайте дисперсию флуктуации состава на входе. $\left[\textit{Ответ: } \frac{\sigma_0^2}{\sigma_i^2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{2\pi\bar{t}}{T}\right)^2}.\right]$

2. Рассчитайте нормированную функцию автокорреляции, приняв для расчета функции РВП для непрерывного смесителя выражение

$$f(t)\,dt = \frac{1}{\bar{t}}\,e^{-t/\bar{t}}$$

Каково значение $R(\tau)$ при $\tau = 0$, $\tau = T/2$ и $\tau = 1$? Объясните.

3. Рассчитайте отношение дисперсии на выходе к дисперсии на входе. Как влияет среднее время пребывания на затухание флуктуаций?

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. F. Irving and R. L. Saxton*, «Mixing in High Viscosity Materials», in Mixing, Vol. 2, V. H. Uhl and J. B. Gray, eds., Academic Press, New York, 1967, Chapter 8.
2. *R. S. Brodkey*, «Fluid Motion and Mixing,» in Mixing, Vol. 1, V. H. Uhl. and J. B. Gray, ads., Academic Press, New York, 1966, Chapter 2.
3. *R. S. Spencer and R. N. Wiley*, «The Mixing of Very Viscous Liquids», J. Colloid Sci., **6**, 133—145 (1951).
4. *J. T. Bergen, G. W. Garrier, and J. A. Krumbansh*, «Criteria for Mixing and Mixing Process», Paper presented at the 14th Society of Plastic Engineers National Technical Conference, Detroit, January 1958.
5. *Д. М. Мак-Келви*, Переработка полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1965.
6. *B. Julesz*, «Experiments in the Visual Perception of Texture», Sci. Am., **232**, 34—43 (1975).
7. *W. G. Best and H. F. Tomfohrde*, «A Quick Test for Carbon Black Dispersion», Soc. Plactics Eng. J., **15**, 139—141 (1959).

* *I. A. Biesenberger*, частное сообщение.

8. *W. Feller*, An Introduction to Probability Theory and Its. Applications, Vol. 1, Wiley, New York, 1950.
9. *C. W. Clump*, «Mixing of Solids», in Mixing, Vol. II, V. H. Uhl and J. B. Gray, eds., Academic Press, New York, 1967, Chapter 10.
10. *J. R. Bourne*, Industrial Research Fellow Report No. 2, «The Mixing of Powders, Pastes, and Non-Newtonian Fluids», The Institute of Chemical Engineers, London, September 1969.
11. *L. T. Fan and R. H. Wang*, «On Mixing Indices», Powder Technol., **11**, 27—32 (1975).
12. *P. V. Danckwerts*, «Theory of Mixtures and Mixing,» Research (London), **6**, 355—361 (1953). See also: P. V. Danckwerts, «General Aspects of Mixtures and Mixing», Paper presented at the Symposium on Mixing of Thick Liquids, Pastes, and Slurries, British Society of Rheology, London, September 1953; cf. N.Wooley, Nature, **172**, 846—847 (1953).
13. *P. V. Danckwerts*, «The Definition and Measurement of Some Characteristics of Mixtures», Appl. Sci. Res., Sec. A3, 279—296 (1952).
14. *W. D. Mohr, R. L. Saxton, and C. H. Jepson*, «Mixing in Laminar Flow Systems», Ind. Eng. Chem., **49**, 1855—1856 (1957).
15. *N. Nadav and Z. Tadmor*, «Quantitative Characterization of Extruded Film Textures», Chem. Eng. Sci., **28**, 2115—2126 (1973).
16. *K. J. Chu and A. E. Dukler*, «Statistical Characterization of Thin, Wavy Films», Am. Inst. Chem. Eng. J., **20**, 695 (1974); **21**, 583 (1975).
17. *A. Brothman, G. N. Woldan, and S. M. Feldman*, Chem. Metall. Eng., **52**, 102 (1945).
18. *F. H. Valentin*, «Mixing of Powders and Particulate Solids», Chem. Process. Eng., 181—187, April 1965.
19. *S. S. Weidenbaum*, Ph. D. thesis, Columbia University, New York, 1953.
20. *P. M. C. Lacey*, «Developments in the Theory of Particle Mixing», J. Appl. Chem., **4**, 254—268 (1954).
21. *W. Weydanez*, Chem. Eng. Technol., **32**, 343 (1960).
22. *H. E. Rose*, Trans. Inst. Chem. Eng., **40**, 272 (1962).
23. *В. Д. Мор*, Теория смешения и диспергирования, в кн.: Переработка термопластичных материалов, под ред. Э. Бернхардта, пер. с англ., Госхимиздат, М., 1962, гл. 3.
24. *W. C. Brasie*, private communication.
25. *L. Erwin*, «Mixing of Viscous Liquids», Polym. Eng. Sci. in press. See. also: L. Erwin, «New Fundamental Considerations on Mixing in Laminar Flow», Society of Plastics Engineers 36th Annual Technical Conference, Washingon, D. C., 1978, p. 488.
26. *Z. Tadmor and G. Lidor*, «Theoretical Analysis of Residence Time Distribution Functions and Strain Distribution Functions in Plasticating Screw Extruders», Polym. Eng. Sci., **16**, 450—461 (1976).
27. *P. V. Danckwerts*, «Continuous Flow Systems — Distribution of Residence Times», Chem. Eng. Sci., **2**, 1 (1953).

Часть III

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СТАДИИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Глава 8
МЕХАНИКА ДВИЖЕНИЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

8.1. Значение сыпучих материалов в процессах переработки

Большинство полимеров поступает на переработку в виде сыпучих материалов. Это наиболее удобная форма для транспортировки, получения цветных смесей, хранения, загрузки и, что особенно важно, для переработки в машинах существующих типов. Применяются гранулы различной формы, такие, как кубические, сферические, эллипсообразные, чечевицеобразные, а также порошки с частицами сферической или произвольной формы. Гранулы получают при прохождении полимера через гранулирующее устройство сразу после реактора. Выбор системы гранулирования определяется природой полимера, требуемой производительностью и характеристикой процесса переработки [1].

Общепринятыми методами грануляции являются: горячая резка на воздухе или под водой, холодная резка стержней или ленты. Размер гранул обычно варьируется от 3 до 6 мм. Гранулы часто содержат все необходимые для процесса переработки добавки. Эта форма является наиболее предпочтительной для питания таких машин, как экструдеры, литьевые машины и машины для формования методом раздува. Другие методы производства могут потребовать применения иных видов материалов. Например, порошок требуется для ротационных плавильных машин. Порошки получают сразу после полимеризации в реакторе с помощью форсунок или приготавливают в дробилках. Для этих целей используются молотковая, барабанная, жидкостная дробилки и другое специальное оборудование [2]. Вторичное сырье измельчают в дробилках разных типов с целью получения гранул различных размеров и формы. Полученный гранулят часто подмешивают к материалу, не бывшему в употреблении, и перерабатывают в таком виде.

Полимер загружают в оборудование для переработки через загрузочное устройство; он перемещается в закрытых каналах перерабатывающего оборудования, проталкивается, увлекается силой трения, сжимается и плавится. Все эти интенсивные процессы, протекание которых обусловлено специфическими свойствами сыпучих материалов, влияющими на ход процесса переработки и его результаты, объединяет понятие «механизм движения сыпучих материалов»,

оно позволяет рассматривать их как единую элементарную стадию переработки полимеров.

В этой главе обсуждаются свойства сыпучих материалов, проявляющиеся при переработке полимеров и их поведение в статических и динамических условиях. Исчерпывающий обзор по этой теме приводится в литературе [3—5].

8.2. Некоторые особые свойства сыпучих материалов

Начало научного и инженерного исследования поведения сыпучих материалов и их свойств следует отнести к ранним работам Кулломба, который в 1776 г. разработал теорию о «давлении и сопротивлении грунта», положенную в основу инженерной практики. В 1852 г. Хайген изучал движение песка в песочных часах, а вскоре после этого Рейнольдс в 1855 г. обнаружил увеличение плотности песка при его деформации *. Своеобразие свойств сыпучих материалов замечали во время прогулок по мокрому песку на берегу моря. Песок мгновенно высыхал вокруг ступни вследствие того, что давление на него изменяло его свойства.

Анализ сыпучего материала по аналогии с жидкостями может быть разделен на статический и динамический. Следует отметить: несмотря на то, что интерес к изучению свойств сыпучих материалов возник давно, эта область, в частности динамика сыпучих материалов, не получила такого интенсивного развития, как динамика жидкостей. В большинстве инженерных разработок относительно мало внимания уделяется анализу сыпучих материалов. Поэтому инженеры, которые обычно не занимаются анализом этих сложных систем, иногда удивляются поведению сыпучих материалов, когда приступают к решению проблем конструирования специального оборудования **.

Сыпучие материалы представляют собой совокупность разобщенных отдельных частичек более или менее одинакового размера. Согласно определению Броуна и Рихардса [4] термином «сыпучие материалы» можно обозначать порошки, которые состоят из частиц размером до 0,1 мм (100 мкм), гранулы размером от 0,1 до 3 мм и кусочки раздробленного твердого вещества размером больше 3 мм. Порошки, кроме того, могут быть разделены на сверхмелкие (0,1—1 мкм) и очень мелкие (1—10 мкм) и классифицированы как «свободно текущие» или слипшиеся.

При внимательном рассмотрении свойств сыпучих материалов и их реакции на воздействие внешних сил обнаруживается, что они ведут себя частично как жидкости, как твердые тела и как вещества, поведение которых определяется силами поверхностного взаимодействия, что указывает на их своеобразие. Подобно жидкостям они

---

* O. Reynolds, Phil. Mag. Ser. 5, **20**, 469 (1855).

** Например, тот факт, что тормозное усилие, прикладываемое к плугу, не зависит от скорости, очень удивил инженеров, которые конструировали первый трактор [5].

принимают форму сосуда, в котором находятся, создают давление на стенки и вытекают из отверстия. Подобно твердым телам они испытывают напряжения сдвига (именно поэтому сыпучие материалы могут существовать в виде куч), обладают определенной прочностью сцепления частиц и проявляют неравномерность распределения напряжений после приложения нагрузки в одном направлении. В отличие от жидкостей напряжение сдвига в сыпучих материалах пропорционально скорее нормальной нагрузке, чем скорости деформации, а в отличие от твердых тел напряжение сдвига — обычно величина неопределенная, и о ней можно сказать только, что она подчиняется неравенству

$$\tau \leqslant f'\sigma \tag{8.2-1}$$

Здесь f' — коэффициент статического трения между частицами, а σ относится к классу нормальных сил («давлений»), которые могут быть приложены к сыпучему материалу до тех пор, пока величина напряжения сдвига τ не достигнет значения, достаточного для того, чтобы началось скольжение одной частицы по другой. Поэтому, прежде чем сыпучий материал начнет двигаться, возможно существование ряда равновесных состояний, которому соответствует ряд значений насыпной плотности.

Только в начале движения силы трения действуют полностью [4]. В этом состоянии соотношение (8.2-1) принимает форму закона Амонтона, который был рассмотрен в разд. 4.3, где также приводится уравнение для определения коэффициента статического трения. Таким образом, прежде чем рассматривать реакцию сыпучего материала на приложенные извне воздействия, необходимо знать не только касательные и нормальные напряжения в некоторой точке и их направления, но и определить, соответствуют ли их величины соотношению (8.2-1).

Для этого рассмотрим круг Мора для напряжений. Более того, так как существуют два вида сыпучих материалов — неслипшиеся (свободно текущие) и слипшиеся, то следует учитывать явление агломерации, которое может превратить первый вид материала во второй. И наконец, надо помнить, что сыпучие материалы обычно содержат в сосудах с твердыми стенками, поэтому необходимо определить коэффициент статического трения пары стенка — материал и касательную и нормальную силы на стенке. Стенка является одним из мест, где может начаться движение.

8.3. Агломерация

Термин «агломерация» обозначает образование агломерата из отдельных частиц. Агломерация нежелательна, когда она препятствует свободному движению сыпучих материалов из-за их слипания, но она желательна при гранулировании, таблетировании и в других подобных процессах. Образование гранул из расплавленных порошков термореактивных смол и экструзия порошкообразного политетрафторэтилена, предшествующая спеканию, могут служить приме-

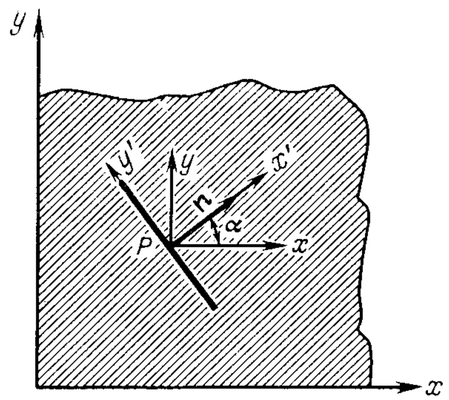


Рис. 8.1. Произвольная плоскость, положение которой определяется единичным нормальным вектором **n**.

ром использования агломерации в процессах переработки. В любом случае важно понимать физическую сущность этого процесса [3, 6]. Агломераты образуются вследствие действия сил слипания между частицами. Эти силы обсуждались в гл. 4. Силы взаимодействия в паре твердое тело — твердое тело (см. разд. 4.3) значительно усиливаются при возрастании давления и температуры, так как при этом одновременно увеличиваются площадь контакта и местные тепловые эффекты в местах соединений, разрушаются подплавленные слои и создаются «чистые» поверхности. Силы взаимодействия жидкость — твердое тело (см. разд. 4.2) играют важную роль в агломерации, и для многих «сухих» процессов прессования порошки являются своеобразными «увлажнителями» на стадии уплотнения. И наконец, в механизме агломерации необходимо учитывать также и электростатические силы (разд. 4.4) особенно когда перерабатываются мелкие порошки.

8.4. Круг Мора для напряжений

Развитие статической механики сыпучих материалов начинается с работы Куломба, целью которой являлось создание механики почв. В этом разделе рассматриваются некоторые положения статики, являющиеся исходными для понимания поведения сыпучих материалов. При статическом равновесии, сохраняющемся до того предела, когда начинается движение, неравенство (8.2-1) становится равенством. Более того, к состоянию статического равновесия можно отнести также достаточно медленное движение [5]. Анализ ограничивается рассмотрением плоского напряженного состояния.

В разд 5.1 отмечалось, что если определено поле напряжений в точке P среды, то можно найти результирующий вектор напряжений на любой произвольной поверхности элементарной площадки, содержащей точку P. На рис. 8.1 показана произвольная плоскость, ориентация которой в пространстве определяется единичным нормальным вектором **n**. Для данного поля напряжений $\boldsymbol{\tau}$ вектор напряжений в точке P, действующий на выбранную поверхность, есть $\mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\tau}$. Вектор напряжений можно разложить на две составляющие — нормальную и касательную, определяемые следующими зависимостями:

$$\tau_{x'x'} = \frac{1}{2}(\tau_{xx} + \tau_{yy}) + \frac{1}{2}(\tau_{xx} - \tau_{yy})\cos 2\alpha + \tau_{xy}\sin 2\alpha \qquad (8.4\text{-}1)$$

$$\tau_{x'y'} = \frac{1}{2}(\tau_{yy} - \tau_{xx})\sin 2\alpha - \tau_{xy}\cos 2\alpha \qquad (8.4\text{-}2)$$

где x', y' — прямоугольная система координат, повернутая на угол α по отношению к системе x, y, как это показано на рис. 8.1.

С помощью уравнений (8.4-1) и (8.4-2) легко показать, что $\tau_{x'x'}$ и $\tau_{x'y'}$ достигают экстремальных величин при определенных значениях угла α. Так, $\tau_{x'x'}$ максимально для угла α_m, значение которого определяется соотношением

$$\operatorname{tg} 2\alpha_m = \frac{2\tau_{xy}}{\tau_{xx} - \tau_{yy}} \qquad (8.4\text{-}3)$$

и минимально для угла $\alpha_m + \pi/2$.

Ясно, что величина α_m есть функция поля напряжений. Максимальное и минимальное значения $\tau_{x'x'}$, обозначенные как $\sigma_{\max}$ и $\sigma_{\min}$, соответственно равны:

$$\sigma_{\max} = \frac{1}{2}(\tau_{xx} + \tau_{yy}) + \frac{1}{2}\sqrt{(\tau_{xx} - \tau_{yy})^2 + 4\tau_{xy}^2} \qquad (8.4\text{-}4)$$

$$\sigma_{\min} = \frac{1}{2}(\tau_{xx} + \tau_{yy}) - \frac{1}{2}\sqrt{(\tau_{xx} - \tau_{yy})^2 + 4\tau_{xy}^2} \qquad (8.4\text{-}5)$$

Подстановкой (8.4-3) в (8.4-2) можно показать, что, когда нормальные напряжения достигают максимальной величины, касательные напряжения исчезают. Следовательно, имеется определенный набор взаимно перпендикулярных плоскостей с направлениями α_m и $\alpha_m + \pi/2$, на которых нормальные напряжения соответственно достигают максимального и минимального значений, а касательные напряжения стремятся к нулю. Эти плоскости называются главными плоскостями, а нормальные напряжения — главными напряжениями. Дальнейшее развитие этого рассуждения приводит к выводу о том, что напряженное состояние в точке P полностью описывается главными нормальными напряжениями и ориентацией главных плоскостей. Резумеется, любое изменение механического напряжения, воздействующего на систему, может влиять на величину главных напряжений и ориентацию главных плоскостей, причем оба фактора в системе могут изменяться от точки к точке.

Аналогичным образом из уравнения (8.4-2) следует, что $\tau_{x'y'}$ достигает максимума при значении α_m', определяемом из условия

$$\operatorname{tg} 2\alpha_m' = \frac{\tau_{yy} - \tau_{xx}}{2\tau_{xy}} \qquad (8.4\text{-}6)$$

Соответствующий максимум касательного напряжения определяется из выражения

$$\tau_{\max} = \frac{1}{2}\sqrt{(\tau_{xx} - \tau_{yy})^2 + 4\tau_{xy}^2} \qquad (8.4\text{-}7)$$

Сравнение уравнений (8.4-6) и (8.4-3) показывает, что максимальные касательные напряжения направлены под углом 45° к главной плоскости.

Исходя из этих результатов, интересно переписать уравнения (8.1-1) и (8.4-2) так, чтобы плоскость напряжений была ориентирована параллельно главным плоскостям. Для этого необходимо по-

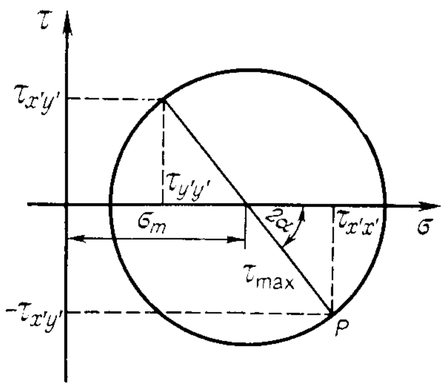


Рис. 8.2. Круг Мора для напряжений. Пояснения в тексте.

вернуть координатную систему x, y до совпадения координатной плоскости с главными плоскостями, при этом $\tau_{xx} = \sigma_{\max}$, $\tau_{yy} = \sigma_{\min}$, $\tau_{xy} = 0$, и угол α превратится в угол между нормалью к произвольной плоскости и осью абсцисс (Ox) координатного репера главных плоскостей. Это приводит к следующим выражениям:

$$\tau_{x'x'} = \frac{1}{2}(\sigma_{\max} + \sigma_{\min}) + \frac{1}{2}(\sigma_{\max} - \sigma_{\min})\cos 2\alpha \qquad (8.4\text{-}8)$$

$$\tau_{x'y'} = \frac{1}{2}(\sigma_{\min} - \sigma_{\max})\sin 2\alpha \qquad (8.4\text{-}9)$$

Семейство этих уравнений можно выразить графически с помощью круга Мора (рис. 8.2). Центром круга на оси абсцисс, вдоль которой откладываются нормальные напряжения, является точка $\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min})/2$, радиус круга равен $\tau_{\max} = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/2$. Любая точка круга относится к произвольной плоскости, расположенной под углом 2α к главной плоскости. Очевидно, что касательные напряжения принимают максимальное значение для угла 45° к главной плоскости.

В заключение отметим, что круг Мора отвечает равновесному состоянию в точке P. Любое изменение напряженного состояния (например, вследствие возрастания внешней нагрузки), как отмечалось ранее, влияет на направление главной плоскости и величины главных напряжений и, следовательно, на положение круга на оси абсцисс и его радиуса.

8.5. Уравнения равновесия

До сих пор рассматривалось напряженное состояние в некоторой точке системы. Для условий равновесия можно получить определенные соотношения, описывающие закономерность изменения напряжений при переходе от точки к точке. Эти соотношения можно получить либо из баланса сил, действующих на бесконечно малый дифференциальный элемент среды, либо из уравнения движения (которое также является результатом подобного общего баланса сил), полагая все компоненты скорости и градиенты гидростатического давления равными нулю. Для любого плоского сечения можно получить следующие два уравнения равновесия:

$$\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = \rho_b g_x \qquad (8.5\text{-}1)$$

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} = \rho_b g_y \qquad (8.5\text{-}2)$$

где ρ_b — объемная плотность.

Правило знаков было установлено в гл. 5 (сжимающие напряжения считаются положительными, а растягивающие — отрицательными).

Для цилиндрических координат при условии круговой симметрии (т. е. все величины не зависят от θ) получим:

$$\frac{\partial \tau_{rr}}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} + \frac{\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}}{r} = \rho_b g_r \qquad (8.5\text{-}3)$$

$$\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + \frac{\tau_{rz}}{r} = \rho_b g_z \qquad (8.5\text{-}4)$$

8.6. Линии предельного нагружения

Свойства сыпучих материалов сопротивляться сдвигу определяет их «сыпучесть». Этот термин позволяет изучать условия перемещения по критерию «течет — не течет». Когда происходит внутреннее скольжение частиц или обвал, то говорят, что локальные напряжения сдвига достигают значения предела сдвиговой прочности. Предел прочности при сдвиге является функцией нормальных напряжений. Достижение этого состояния называют предельным нагружением (ПН).

Предельное нагружение для сыпучих материалов при отсутствии сил слипания, как это следует из уравнения (8.2-1), полностью определяется трением:

$$\tau = \operatorname{tg}\beta\sigma = f'\sigma \qquad (8.6\text{-}1)$$

где β — угол внутреннего трения.

Силы слипания в сыпучем материале увеличивают сопротивление приложенному давлению. Поэтому прочность предельного нагружения таких материалов является функцией давления и времени обжатия. Следовательно, для них зависимость предела сдвиговой прочности может быть охарактеризована семейством линий предельного нагружения (ЛПН), причем каждой кривой соответствуют определенные давление и время обжатия. Часто эти графики являются почти прямыми линиями, соответствующими уравнению

$$\tau = \operatorname{tg}\beta(\sigma + \sigma_a) = c + \sigma\operatorname{tg}\beta \qquad (8.6\text{-}2)$$

Здесь σ_a — «кажущийся предел прочности при растяжении», который получается при экстраполяции ЛПН до $\tau = 0$. Действительный предел прочности при растяжении слипшегося сыпучего материала может быть измерен, и обычно он меньше, чем σ_a [4]. Значение напряжения сдвига при $\sigma = 0$ называется коэффициентом слипания (когезии): $c = \sigma_a \operatorname{tg}\beta$. Он отражает величину сил адгезии в системе частиц, которые необходимо преодолеть, чтобы началось скольжение. Неспособность противостоять сдвигу (движение сыпучего материала) наступает тогда, когда в определенном направлении местные напряжения сдвига (как это следует из круга Мора) превышают предел сдвиговой прочности материала в данном месте. Следовательно, повреждение в некоторой точке не обязательно произойдет в плоскости максимальных напряжений сдвига, проходящей через

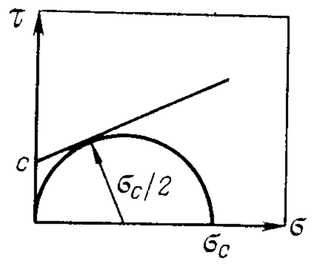


Рис. 8.3. Напряжение лавинообразного движения.

эту точку, вследствие того, что нормальные напряжения, перпендикулярные этой плоскости, могут существенно увеличить предел сдвиговой прочности и он может быть больше, чем местное напряжение сдвига.

Ясно, что в системе, находящейся в состоянии равновесия, не может быть ни одной точки с таким напряженным состоянием, при котором ЛПН пересекает круг Мора вследствие того, что разрушение произойдет прежде, чем возникнет такая ситуация. В состоянии начинающего разрушения ЛПН является касательной к кругу Мора. Угол в точке касания указывает направление плоскости, вдоль которой будет происходить разрушение. При этих условиях может быть показано (см. Задачу 8.3), что для неслипшихся порошков справедливо соотношение

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{min}} = \frac{1 + \sin\beta}{1 - \sin\beta} \qquad (8.6\text{-}3)$$

Очевидно, что при этих условиях главные напряжения связаны определенной зависимостью друг с другом. Для слипающихся материалов с линейной зависимостью ЛПН круг Мора может быть проведен через начало системы координат с касанием линии ЛПН (рис. 8.3). Результирующее максимальное главное напряжение называют напряжением лавинообразного движения σ_c. Такая ситуация реализуется тогда, когда максимум нормальных напряжений при условии зарождающегося разрушения приходится на точку, в которой другие главные напряжения стремятся к нулю. Обычно это случается на поверхности типа арки или свода (см. рис. 8.11, *б*) в момент обрушивания. Напряжение лавинообразного движения поэтому играет важную роль при решении вопроса «течет — не течет» в цилиндрических и конических бункерах. Так как σ_c зависит от ЛПН, а она в свою очередь зависит от уплотняющего давления, то и σ_c оказывается функцией уплотняющего давления. Для сыпучего материала, в котором велики силы слипания между частицами, ЛПН соответствует уравнению (8.7-2), а при начинающемся разрушении имеет место следующее соотношение между главными напряжениями:

$$\sigma_{max} = \sigma_{min}\frac{1 + \sin\beta}{1 - \sin\beta} + \sigma_c \qquad (8.6\text{-}4)$$

Подстановкой уравнений (8.4-4) и (8.4-5) в (8.6-4) получим результирующую функцию Куломба:

$$(\tau_{xx} + \tau_{yy})\sin\beta - [(\tau_{xx} - \tau_{yy})^2 + 4\tau_{xy}]^{1/2} + \sigma_c(1 - \sin\beta) = 0 \qquad (8.6\text{-}5)$$

Если все точки в сыпучем материале находятся в условиях зарождающегося разрушения, то уравнение равновесия совместно с уравнением (8.6-5) позволяет определить распределение напряжений в материале.

Эффективная линия предельного нагружения

Каждая ЛПН для системы слипшихся макрочастиц ограничивается значениями нормальных напряжений, равными значению уплотняющего давления. Увеличение нагрузки означает повышение уплотняющего давления и, следовательно, переход к другой ЛПН. Круг Мора теперь можно провести так, чтобы он касался конкретной ЛПН. Продолжение этого процесса приведет к построению серии кругов Мора, как это показано на рис. 8.4. Касательная к этим кругам Мора называется линией эффективного предельного нагружения (ЛЭПН). Она является обычно прямой линией, проходящей через начало координат и образующей с абсциссой угол δ, называемый эффективным углом трения [7]. ЛЭПН характеризует зависимость предела прочности при сдвиге от напряжений сжатия для порошка, который уплотняется и сдвигается при таких условиях нагружения. Этот вывод справедлив также и по отношению к установившемуся движению. Так, во время движения тангенциальное смещение порошка будет происходить во всех точках, и, следовательно, круг Мора, отражающий напряженное состояние в данной точке, должен касаться ЛЭПН. Если поле напряжений таково, что круг Мора лежит ниже ЛЭПН, то никакого сдвигового движения не происходит.

Для неспрессованных порошков ЛЭПН совпадает с ЛПН. Поэтому и в установившемся движении, как отмечал Дженике [7], отношение главных напряжений во всех точках будет определяться выражением

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{min}} = \frac{1 + \sin\delta}{1 - \sin\delta} \qquad (8.6\text{-}6)$$

При этом «результирующая функция» принимает вид:

$$(\tau_{xx} + \tau_{yy})\sin\delta - [(\tau_{xx} - \tau_{yy})^2 + 4\tau_{xy}]^{1/2} = 0 \qquad (8.6\text{-}7)$$

Аппаратура и методы испытания сыпучих материалов на сдвиг были также предложены Дженике [7]. Прямое измерение сдвига производится с помощью датчика сдвига дискообразной формы (рис. 8.5). Сила сдвига измеряется как функция нормальной нагрузки. До испытания датчик сдвига помещается в пресс, где порошок уплотняется и выдерживается под давлением. ЛПН определяется изме-

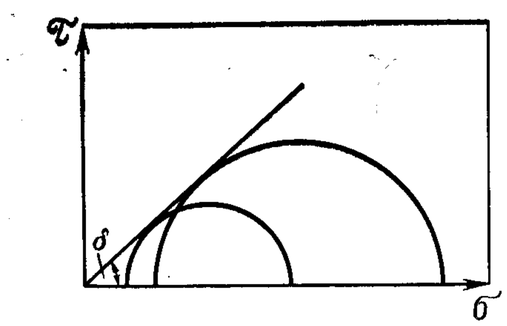


Рис. 8.4. Эффективная линия предельного нагружения.

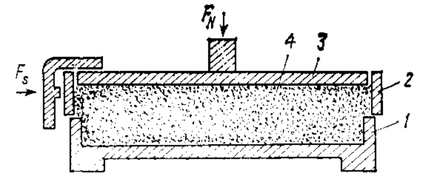


Рис. 8.5. Датчик сдвига для измерения предельного нагружения сыпучих материалов по методу Дженике:
1 — основание; *2* — кольцо; *3* — крышка; *4* — сыпучий материал.

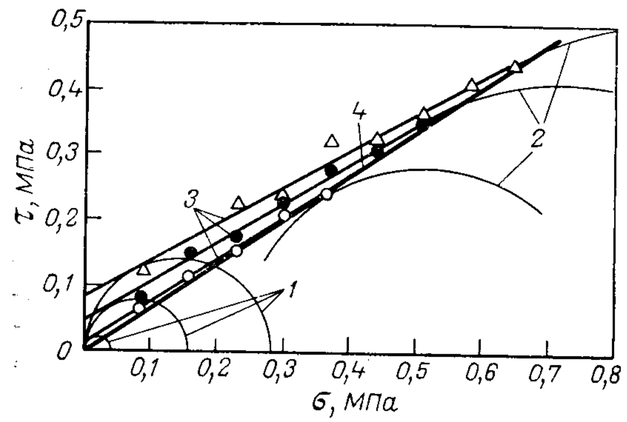


Рис. 8.6. Линии предельного нагружения (ЛПН), линия эффективного предельного нагружения (ЛЭПН) и значение предела текучести для лавинообразного движения гранул полистирола:

1 — круги Мора для предела текучести при лавинообразном движении; *2* — круги Мора, касательные к ЛПН при σ, равном давлению слипания; *3* — ЛПН; *4* — ЛЭПН.

рением силы, вызывающей сдвиг порошка, для ряда нормальных нагрузок меньших, чем усилие прессования. Повторяя испытания при других давлениях сжатия, получают семейство линий предельного нагружения. По этим результатам могут быть вычислены внутренние углы трения, эффективный угол трения и напряжения неограниченного движения.

На рис. 8.6 приведены линии предельного нагружения сыпучей системы, состоящей из гранул полистирола с эффективным углом трения $\delta = 34{,}5°$, и указаны значения напряжений начала лавинообразного движения при различных давлениях сжатия [8].

Датчик сдвига Дженике может быть также использован для измерения ПН сыпучего материала у ограничивающей стенки. В этом случае линия, на которой располагаются значения ПН, называется линией пристенного движения (ЛПД), она обычно располагается на графике ниже ЛПН. Она может быть как кривой, так и прямой линией. Для последнего случая можно записать соотношение

$$\tau_w = c_w + \sigma_w \operatorname{tg} \beta_w = c_w + f'_w \sigma_w \qquad (8.6\text{-}8)$$

где τ_w — напряжение сдвига у стенки; σ_w — нормальное напряжение; c_w — экспериментальное значение коэффициента прилипания (адгезии) сыпучего вещества к материалу стенки; β_w — угол трения у стенки; f'_w — коэффициент трения на стенке.

ЛПД обычно не зависит от сжимающего давления [7] *. В гл. 4 приведены экспериментальные данные о значениях f'_w, которые в соответствии с уравнением (4.3-6) могут зависеть от σ_w.

И, наконец, следует упомянуть об угле естественного откоса, который определяет статическое равновесие в покоящемся рыхлом материале. Единственный общепринятый метод измерения угла естественного откоса основан на свободном вытекании материала из небольшого отверстия на плоскую горизонтальную поверхность. Угол наклона к горизонтали свободной поверхности материала и есть угол естественного откоса. Имеется много других методов измерения угла естественного откоса, но все результаты незначительно

* Эти выводы, однако, основаны на исследовании неполимерных материалов при относительно низком давлении по сравнению с давлением, действующем в перерабатывающем оборудовании.

отличаются друг от друга. Следует отметить, что угол естественного откоса нельзя считать мерой подвижности системы и, как отмечал Дженике [7], принимается во внимание только при определении контура кучи материала. Популярность этого параметра связана с простотой его измерения.

8.7. Распределение давления в цилиндрических и конических бункерах

Статическое давление столба жидкости одинаково во всех случаях и определяется высотой столба жидкости h над точкой измерения и плотностью жидкости ρ:

$$P = \rho g h \qquad (8.7\text{-}1)$$

В столбе сыпучего материала, содержащегося в вертикальном бункере, давление на основание непропорционально массе столба из-за трения между частицами и стенкой. Кроме того, распределение напряжений в системе зависит как от свойств сыпучего материала, так и от метода загрузки. И, наконец, образование арок или сводов может еще более усложнить положение. Следовательно, трудно однозначно определить давление в основании бункера. Янсен [9] в 1895 г. предложил простое уравнение для определения давления на дне бункера, на которое часто ссылаются и до сих пор. При выводе этого уравнения им сделаны следующие допущения: вертикальное сжимающее усилие над любой горизонтальной плоскостью одинаково; отношение горизонтального и вертикального усилий постоянно и не зависит от глубины; насыпная плотность постоянна; трение о стенку полностью развито; у стенки порошок находится в состоянии начинающегося скольжения. Баланс сил для выделенного бесконечно малого элемента (рис. 8.7) при использовании давления P вместо сжимающего усилия с учетом уравнения (8.7-8) для напряжения сдвига у стенки имеет вид:

$$A\rho_b g\, dh + (P + dP)\, A = (c_w + f'_w K P)\, C\, dh + PA \qquad (8.7\text{-}2)$$

В левой части уравнения — сумма веса элемента и силы давления, действующей вниз, в правой части — сумма силы трения, удерживающей элемент, и силы давления, действующей вверх. Здесь ρ_b — насыпная плотность, A — площадь поперечного сечения, C — смачиваемый периметр, K — отношение напряжения при сжатии в горизонтальном направлении к напряжению при сжатии в вертикальном направлении. Грубая оценка этого отношения для слежавшегося сыпучего материала может быть получена из уравнения (8.6-3), из которого следует, что максимальное главное напряжение действует в вертикальном направлении, а минимальное главное напряжение —

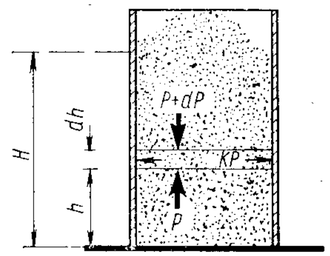


Рис. 8.7. Емкость с сыпучим порошкообразным материалом. Пояснения в тексте.

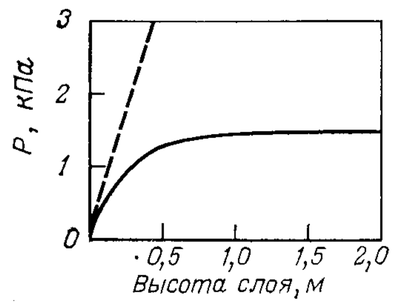


Рис. 8.8. Давление на основание цилиндрического загрузочного устройства диаметром 254 мм при заполнении его кубическими гранулами ПС с гранями размером 3,1 мм, $K = 0{,}521$, $f'_w = 0{,}523$ и $\rho_b = 624$ кг/м³. Пунктиром показано давление, которое было бы в бункере, заполненном жидкостью.

в горизонтальном и все точки в системе находятся в условиях начинающегося движения. Ни одно из этих допущений строго не выполняется в этом случае. Если сыпучий материал находится в условиях стационарного движения, то приблизительная оценка для K может быть получена из уравнения (8.6-6), которое исходит из подобных допущений.

Интегрирование уравнения (8.7-2) приводит к следующему результату:

$$P = P_1 \exp\left[\frac{f'_w CK\,(h - h_1)}{A}\right] + \frac{(A\rho_b g/C) - c_w}{f'_w K}\left\{1 - \exp\left[\frac{f'_w CK\,(h - h_1)}{A}\right]\right\} \tag{8.7-3}$$

где P_1 — давление на высоте h_1.

В случае цилиндрического бункера с высотой $h_1 = H$, где $P_1 = 0$ и $c_w = 0$ (отсутствует адгезия между сыпучим материалом и стенкой) уравнение (8.7-3) сводится к обычному уравнению Янсена:

$$P = \frac{\rho_b g D}{4 f'_w K}\left\{1 - \exp\left[\frac{4 f'_w K\,(h - H)}{D}\right]\right\} \tag{8.7-4}$$

Ясно, что давление на дне бункера достигнет предельного значения, если H стремится к бесконечности:

$$P_{\max} = \frac{\rho_b g D}{4 f'_w K} \tag{8.7-5}$$

Следовательно, бóльшая часть материала удерживается трением о стенки бункера. Максимальное давление пропорционально диаметру бункера и обратно пропорционально коэффициенту трения о стенку. На рис. 8.8 представлена экспериментальная зависимость давления от высоты слоя сыпучего материала при загрузке гранул полистирола в цилиндрический бункер диаметром 254 мм [10]. Были предприняты (с переменным успехом) другие попытки проверить справедливость уравнения Янсена, но форма кривой, предсказанная моделью, обычно подтверждалась [4].

Более точное распределение давления в вертикальном бункере было предложено Уолкером [11], предположившим, что в сыпучем материале существует подвижное равновесие, при котором круги Мора, представляющие условие нагружения, на определенном уровне касаются ЛПН. Полученный им результат очень незначительно отличается от того, что дает уравнение (8.7-4), если величину $f'_w K$ заменить на произведение BD^* (где D^* — фактор, учитывающий отношение среднего значения вертикального напряжения к его значению

вблизи стенки). Функция распределения D^* может быть рассчитана теоретически при исследовании полного поля напряжений [12], но в качестве первого приближения ее можно принять равной единице. Отношение напряжения сдвига к нормальному напряжению у стенки B дает следующее уравнение:

$$B = \frac{\sin\delta \sin k_0}{1 - \sin\delta \cos k_0} \tag{8.7-6}$$

где

$$k_0 = \beta_w + \arcsin\left(\frac{\sin\beta_w}{\sin\delta}\right) \qquad \arcsin\left(\frac{\sin\beta_w}{\sin\delta}\right) > \frac{\pi}{2} \tag{8.7-7}$$

Значительный интерес представляет распределение нагрузки в конических бункерах. Уолкер [11] получил уравнения для распределения нагрузки по вертикали и вдоль стенки при постоянном массовом расходе, т. е. при условии, что весь материал движется по направлению к выходу. Для уточнения деталей решения следует обратиться к оригиналу статьи. Результирующее вертикальное напряжение или распределение давления определяется как

$$P = \left(\frac{h}{h_0}\right)^{\bar{\mu}} P_0 + \frac{\rho_b g h}{\bar{\mu} - 1}\left[1 - \left(\frac{h}{h_0}\right)^{\bar{\mu}-1}\right] \qquad \bar{\mu} \neq 1 \tag{8.7-8}$$

$$P = \frac{h}{h_0} P_0 + \rho_b g h \ln\left(\frac{h_0}{h_1}\right) \qquad \bar{\mu} = 1 \tag{8.7-9}$$

Здесь h_0 — высота, на которой вертикальная нагрузка равна P_0 (это может быть давление на основание бункера цилиндрической формы, расположенного над конической загрузочной воронкой, как это показано на рис. 8.9). Коэффициент $\bar{\mu}$ зависит от вида загрузочного бункера и для конической и клиновидной формы соответственно определяется как

$$\bar{\mu} = 2B'D^*/\operatorname{tg}\alpha \tag{8.7-10}$$

$$\bar{\mu} = B'D^*/\operatorname{tg}\alpha \tag{8.7-11}$$

Здесь 2α — угол загрузочной воронки; D^* — функция распределения, которая, как отмечалось ранее, может быть принята при

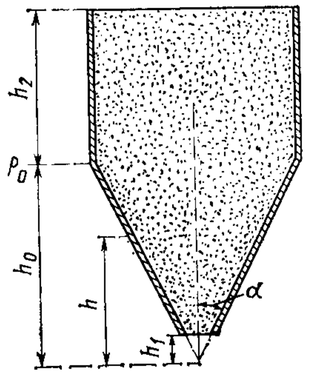


Рис. 8.9. Схема коническо-цилиндрического загрузочного устройства.

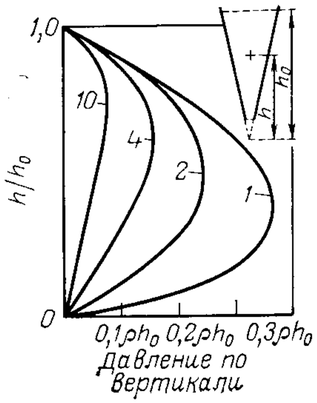


Рис. 8.10. Распределение давления по вертикали во время течения в коническом загрузочном устройстве. Цифры у кривых — значения параметра $\bar{\mu}$.

первом приближении равной единице; B' определяется по формуле

$$B' = \frac{\sin\delta \sin(2\alpha + k_0)}{1 - \sin\delta \cos(2\alpha + k_0)} \qquad (8.7\text{-}12)$$

где

$$k_0 = \beta_w + \arcsin\left(\frac{\sin\beta_w}{\sin\delta}\right); \quad \arcsin\left(\frac{\sin\beta_w}{\sin\delta}\right) < \frac{\pi}{2} \qquad (8.7\text{-}13)$$

В конической части загрузочного устройства как вертикальная нагрузка, так и нагрузка у стенки достигают максимального значения (рис. 8.10). При установке цилиндрической секции в верхней части конуса в переходной области может возникать нестабильность условий нагружения [13].

8.8. Гравитационное движение

Имеются три представляющих практический интерес аспекта поведения материала, вытекающего из бункера и загрузочных устройств: нарушение течения, кинематика потока и расход.

В бункерах и загрузочных устройствах существует два основных типа гравитационных течений (рис. 8.11, *а*, *в*). При «массовом» потоке (рис. 8.11, *а*) бóльшая часть сыпучего материала движется по направлению к выходу, при «воронкообразном» потоке (рис. 8.11, *в*) частицы движутся только в центральной части выходного отверстия. В первом случае главная причина нарушения движения состоит в образовании сводов или зависаний, при этом материал поддерживается стенками (рис. 8.11, *б*), тогда как в последнем случае нарушение движения может произойти путем образования в материале пустой центральной трубы, и тогда движение называют «трубным» (рис. 8.11, *г*). Эти и другие нарушения движения рассматривались Джонсоном [14].

В обоих случаях (как при зависании, так и при образовании трубок) материал должен быть уплотнен настолько, чтобы достигнутый уровень прочности (предельное напряжение лавинного движения) был достаточным для выдерживания веса зависшего сыпучего материала. Следовательно, в уплотненном сыпучем материале возникают нарушения движения (особенно при неограниченно высоком пределе текучести), и они зависят не только от свойств материала, но и от геометрии загрузочного устройства, что оказывает влияние на распределение усилий в системе.

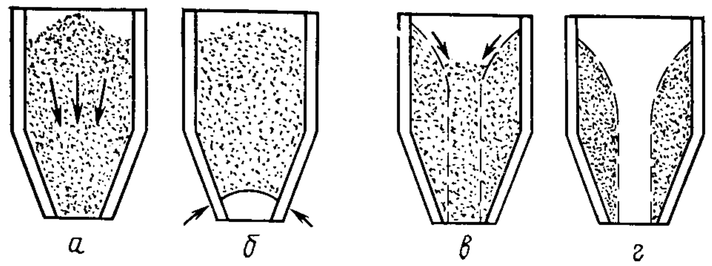


Рис. 8.11. Схематическое представление «массового» движения материала в загрузочном устройстве (*а*); образования свода (*б*); воронкообразного потока (*в*) и движения типа «труба» (*г*).

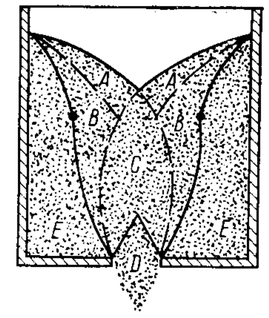


Рис. 8.12. Схема образования областей при истечении материала из бункера по наблюдениям Брауна и Хавкслея [17]. Пояснения в тексте.

Дженике с сотр. [7] разработал методы конструирования и определил критерии для создания бункеров и загрузочных устройств, в которых не возникают нарушения движения.

Не рассматривая в деталях механизм нарушения движения, отметим только его основные причины. В частности, рассмотрим проблему образования сводов. Саморазгружаемость загрузочных воронок может быть охарактеризована функцией, называемой «коэффициентом подвижности», которая определяется как

$$\mathrm{ff} = \sigma_1/\bar{\sigma}_1 \qquad (8.8\text{-}1)$$

где σ_1 — уплотняющее давление; $\bar{\sigma}_1$ — напряжение, которое действует на образовавшийся свод.

Напряжение $\bar{\sigma}_1$ является единственным ненулевым главным напряжением, поскольку предполагается, что свод самоподдерживается. И σ_1, и $\bar{\sigma}_1$ — линейные функции ширины загрузочного устройства, а их отношение для данного устройства постоянно. Коэффициент подвижности зависит от геометрии загрузочного устройства и свойств материала; его значения рассчитаны для ряда загрузочных устройств и материалов с разными свойствами. Предел текучести уплотненного материала устойчивого свода определяется пределом текучести материала в ненагруженном состоянии σ_c, который в свою очередь является функцией напряжения сжатия σ_1. Поэтому условие, при котором свод не образуется, состоит в следующем:

$$\sigma_c < \bar{\sigma}_1 \qquad (8.8\text{-}2)$$

Построив зависимость предела текучести ненагруженного материала от давления сжатия, которая была определена Дженике [7] как «функция движения», и используя ее совместно с коэффициентом подвижности, можно установить условие образования свода. Подобный анализ необходимо проделать, чтобы избежать «трубного» движения. Детальное исследование «трубного» движения и движения с зависанием можно найти в литературе [4, 7, 15]. Ричмонд [16] использовал теорию сводов для конструирования загрузочного устройства оптимальной формы.

Браун и Хавкслей [17] исследовали модели потоков при установившемся истечении материала из прямоугольного бункера через открытую узкую щель. Они наблюдали пять областей движения, как показано на рис. 8.12. Частицы в области *A* оползают общей массой, и их движение более или менее похоже на движение в области *B*, где они скользят более медленно, образуя внутреннюю границу с неподвижной областью *E*. Во время истечения угол откоса у вершин так же, как и у поверхностей раздела, остается неизменным. Области *A* и *B* подпитывают область *C*, из которой частицы, ускоряясь, движутся вниз и достигают области *D*, откуда они падают подобно

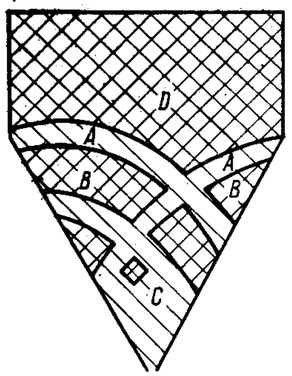


Рис. 8.13. Области различного поведения материала, установленные с помощью радиографической техники, при его истечении из двухмерного плоского загрузочного устройства. Пояснения в тексте.

свободным телам в гравитационном поле. Эта область расширяется и дает усадку, но происходит это пульсациями, которые возникают из-за сжатия частиц в плотный ком с последующим расширением при выпадении частиц материала через отверстие.

Структура движения в загрузочных устройствах несколько иная. Если области застоя материала полностью отсутствуют, то такое загрузочное устройство называют устройством массового стока.

Ли с сотр. [18] определили рентгенографическим методом поле скоростей частиц и поле пористости в двумерном пространстве загрузочного устройства. Следы, оставленные помеченными частицами во время движения, позволили определить поле векторов локальной скорости, а интенсивность тени — пористость.

Располагая полем скоростей и полем пористости, авторы выделили четыре области (рис. 8.13). Область *D* была названа зоной пробкового движения, а в области *B* наблюдалось поведение неподвижно закрепленного тела. Область *A* была названа «зоной разлома» вещества из-за интенсивной деформации, которая происходила в этом месте. И, наконец, область *C* была названа зоной свободного движения.

Резник с сотр. [20] выполнил детальное картографирование кинематики потока плоского движения с помощью стереоскопической техники, разработанной Баттерфельдом с сотр. [19], и получил серию фотографий потока, сделанных через короткие интервалы времени. Пары последовательных фотографий в стереоскопе позволяют воссоздать объемную модель меняющегося поля, с помощью которой можно рассчитать поле скоростей.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в изучении поля скоростей сыпучих материалов, и создание критериев безарочного движения, полезных при конструировании, до настоящего времени не удается рассчитать производительность, исходя только из этих данных. Для этого до сих пор используют эмпирические уравнения. Следует, вероятно, отметить, что в большинстве применяемых процессов переработки полимеров, где используется оборудование для загрузки сыпучих материалов, максимальные скорости истечения намного выше, чем существующие скорости переработки. Поэтому эмпирические уравнения для определения скорости истечения здесь не приводятся; их можно найти в литературе [21, 23].

8.9. Уплотнение материала

Реакция на уплотняющие усилия системы твердых частиц, особенно порошков, важна для широкого круга процессов. Примером таких процессов могут служить гранулирование фармакологических препаратов, прессование порошков в керамической промышленности, порошковая металлургия, брикетирование угля.

При переработке полимеров уплотнение сыпучих материалов, предшествующее плавлению, происходит внутри большинства машин для переработки, и поведение материалов при уплотнении оказывает существенное влияние на характеристики этих машин.

В большинстве случаев целью уплотнения является получение агломерата, но иногда оно необходимо для повышения эффективности последующих процессов, например плавления. Уплотнение возникает при приложении внешнего усилия. Эти усилия передаются внутрь системы через контакты между частицами. Благодаря процессам эластической и пластической деформации (деформации сдвига и местных разрушений) число контактов возрастает, и появляются силы, удерживающие частицы вместе. Этот процесс уже рассматривался в разделе, посвященном агломерации. Силы, приложенные извне, приводят к появлению поля внутренних напряжений, которые в свою очередь определяют поведение уплотняемого материала.

Уплотнение порошков обсуждалось в работе Трайна и Левиса [6]; первая научная работа в этой области принадлежит Волластону [24].

При анализе процесса уплотнения возникает много трудностей. Осложнения в основном связаны с тем, что свойства сыпучих материалов значительно изменяются в процессе уплотнения и поле напряжений может быть получено в принципе только для предельных случаев: начальной стадии движения или установившегося движения, когда силы трения проявляются в полной мере. При уплотнении эти условия, как правило, не выполняются.

Рассмотрим простейший случай уплотнения в цилиндре (рис. 8.14). Нормальная сила F_0, приложенная к верхнему поршню, создает в материале напряжения — нормальное τ_{zz} и радиальное τ_{rr}. Из-за существования радиального напряжения возникает сдвиговая сила трения, которая действует в направлении, противоположном нормальной силе. Поэтому сила F_L, действующая на нижний поршень, окажется меньше, чем сила, приложенная к верхнему поршню. Составляя баланс сил, подобно тому как это было сделано при выводе уравнения Янсена, и предполагая, что трение о стенки существует, отношение осевого напряжения к радиальному постоянно для любой точки и коэффициент трения о стенку тоже постоянная величина, получим простое экспоненциальное соотношение между приложенной и передаваемой силами (подробно см. в разд. 8.11):

$$F_0/F_L = \exp\left(4f'_w KL/D\right) \qquad (8.9\text{-}1)$$

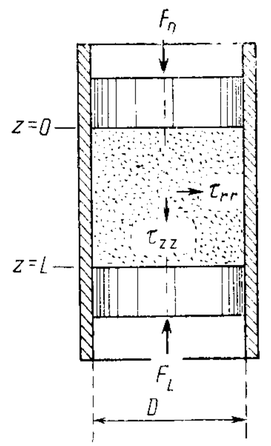


Рис. 8.14. Уплотнение сыпучего материала в цилиндрическом канале между двумя поршнями, которые могут двигаться без трения (F_0 — сила, приложенная к верхнему поршню, F_L — результирующая сила на нижнем поршне).

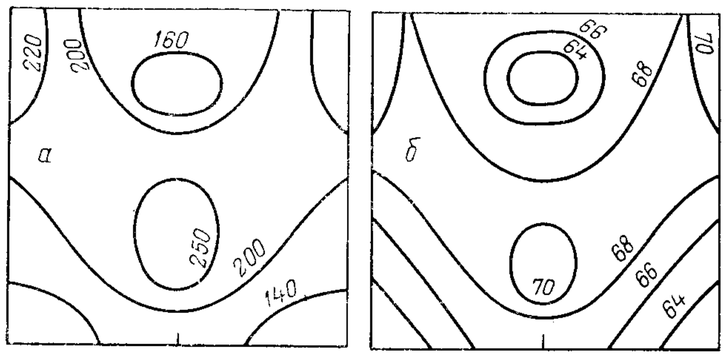


Рис. 8.15. Распределение напряжений (*а*) и плотности (*б*) при уплотнении карбоната магния в цилиндрическом сосуде под давлением 204 МПа.

Известные экспериментальные данные хорошо согласуются с этим соотношением [25], хотя и имеются серьезные сомнения в их достоверности. Как коэффициент трения, так и отношение нормальных напряжений изменяются вдоль уплотняющегося материала (установлено, что их произведение остается примерно постоянным, чем, по-видимому, и объясняется удовлетворительное согласие с экспериментальными данными). Экспериментально замеренное распределение напряжений внутри уплотненного материала представляет довольно сложную картину [26], причем величина напряжений сильно зависит от условий около стенки и формы уплотненного материала (рис. 8.15).

Другой вопрос, имеющий фундаментальное значение, который был рассмотрен Лонгом [27], состоит в выяснении причины изменения отношения осевых и радиальных напряжений. В случае совпадения осевого и радиального напряжений с направлением осей координат это отношение определяется уравнением (8.7-3) для сыпучего материала без внутренних сил сцепления в состоянии начинающегося движения. Заметим, что если заменить угол трения на угол внутреннего трения, то это уравнение оказывается применимо для установившегося движения сыпучего материала, частицы которого способны слипаться между собой [см. уравнение (8.6-6)]. Для слипающегося сыпучего материала при условии начинающегося разрушения можно определить отношение главных напряжений с помощью результирующей функции Куломба [уравнение (8.6-5)].

Ранее отмечалось, что условия уплотнения определяются недостаточно строго из-за того, что трение в системе непостоянно. Положение затрудняется также и тем, что существует сложное распределение напряжений и направления главных осей могут не совпадать с осевым и радиальным направлениями. Лонг [27] исследовал эти различия, используя «круговое радиальное напряжение». «Круги» получают, когда после первоначального увеличения осевого напряжения уменьшают его. Остаточные радиальные напряжения сохраняются после того, как осевую нагрузку уменьшают до нуля. Эти остаточные напряжения необходимо преодолеть при выгрузке спрессованного материала из формы после снятия осевой нагрузки.

По данным Лонга [27], при малых осевых напряжениях, прежде чем начинается выгрузка материала, отношение радиального напряжения к осевому будет определяться коэффициентом Пуассона ν ($\nu\sigma_a$ — это напряжение, которое необходимо приложить для предотвращения радиального расширения прессуемого материала, которое могло бы произойти, если бы существовала возможность для его свободного расширения). Как только достигается предельное напряжение, этот коэффициент определяется с помощью предельной функции Куломба, и в дальнейшем наблюдается более или менее линейное увеличение радиального и осевого напряжений.

Поведение полимерного сыпучего материала при уплотнении было экспериментально исследовано Шнейдером [28] и Голдакером [29]. Для полиэтилена, например, установлено постоянное отношение радиального напряжения к осевому, равное 0,4.

При уплотнении насыпная плотность сыпучего материала возрастает. (Расширение, о котором упоминалось ранее, возможно только в том случае, если имеются свободные поверхности, которые позволяют уменьшить плотность упаковки материала.) Увеличение плотности или уменьшение пористости при всестороннем сжатии описывается экспоненциальным соотношением:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-\beta' P} \tag{8.9-2}$$

где ε_0 — пористость при $P = 0$ и β' — «коэффициент сжимаемости».

С учетом сложности распределения напряжений в уплотненном материале β' должен зависеть от свойств сыпучего материала, геометрии уплотненного образца и возможной предыстории нагружения. Поэтому уравнение (8.9-2) следует рассматривать как оценочное эмпирическое соотношение для получения некоторых средних значений.

8.10. Движение в закрытых каналах

В процессах переработки полимеров обычно приходится продавливать сыпучий материал через трубы или каналы разного типа. В литьевой машине плунжерного типа сыпучий материал проталкивается вперед движущимся плунжером. Материал движется в канале, который по достижении торпеды переходит в кольцевой зазор. В червячном экструдере материал протягивается вперед в спиральном канале, образующемся между червяком и корпусом. Таким образом, основными методами транспортировки и уплотнения, которые используются в процессах переработки полимеров, являются: транспортировка и уплотнение за счет внешнего механического принудительного перемещения поршня и вынужденное движение и уплотнение вследствие перемещения граничной стенки в направлении потока. В первом случае трение между материалом и неподвижными стенками уменьшает транспортирующую способность, тогда как во втором — трение между твердым материалом и подвижными стенками становится источником движущей силы для транспортировки материала. Следует отметить, что эти два механизма транспор-

тировки твердого материала принципиально идентичны механизмам создания и поддержания давления при помощи изменения объема и вынужденного вязкого течения, используемым для перекачивания любых жидкостей, как это будет показано в гл. 10.

Точный анализ течения сыпучего материала в закрытых каналах является трудной задачей. Основная причина трудностей (уплотнение) уже обсуждалась в разд. 8.9. Эти затруднения в еще большей мере усугубляются сложностью процессов переработки полимеров, сопровождающихся возрастанием температуры в результате трения и внешнего нагрева и высокоэластическим поведением полимерных сыпучих систем при деформации, а также характеризующихся сравнительно большой величиной отношения размера частицы к размеру канала (последнее вызывает сомнения в справедливости допущения о том, что сыпучую систему можно рассматривать как однородную среду с незначительным взаимодействием между внутренней структурой и поверхностью раздела отдельных частиц). Поэтому приведенный анализ процесса ограничен использованием довольно большого числа допущений.

8.11. Движение, вызванное перемещением подвижных нормальных границ

Проанализируем движение, вызванное перемещением подвижных нормальных границ в прямом канале с постоянной площадью поперечного сечения, схематически показанное на рис. 8.16 (с неподвижной верхней пластиной). Столбик материала длиной L сжимается между двумя плунжерами. Через один из них (слева) на материал действует сила F_0, а через другой (справа) — сила F_L (меньшая). Очевидно, что сила трения о стенки канала будет действовать против результирующей силы. Сила F_0, приложенная в точке $x = 0$, уравновешивается силой F_L в точке $x = L$. Столбик или движется с постоянной скоростью, или неподвижен. Верхняя пластина также либо неподвижна, либо движется с постоянной скоростью.

Изменение осевого напряжения или изменение силы, действующей вдоль оси канала, можно определить, воспользовавшись уравнением равновесия, подобно тому как это было сделано при выводе уравнения Янсена. Сделаем следующие допущения: а) уплотненный

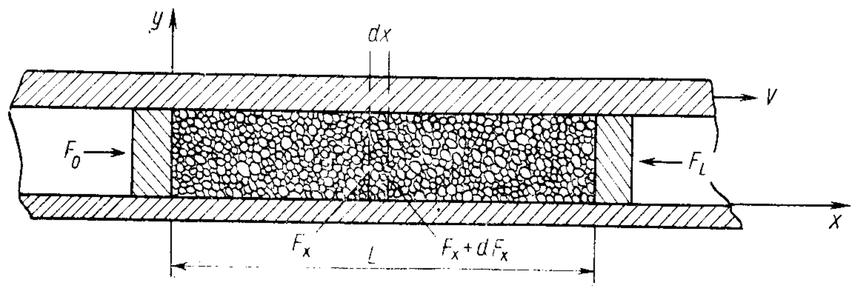


Рис. 8.16. Столбик порошкообразного материала между двумя плунжерами в прямоугольном канале постоянного сечения. Пояснения в тексте.

материал находится или в состоянии установившегося движения, или в состоянии начинающегося скольжения у стенки (трение на стенке полностью развито); б) осевые и радиальные напряжения меняются только с изменением продольной координаты x; в) отношение радиального напряжения к осевому равно постоянной величине K и не зависит от положения точки; г) коэффициент трения постоянен; д) температурным эффектом в случае установившегося движения можно пренебречь.

Уравнение равновесия для дифференциального элемента, показанного на рис. 8.16, запишется так:

$$F_x - (F_x + dF_x) - C\left(\frac{F_x}{A}\right) K f_i \, dx = 0 \qquad (8.11\text{-}1)$$

где f_i — коэффициент статического трения для случая начинающегося движения или коэффициент кинематического трения для установившегося движения; C — периметр (для некруглого поперечного сечения C означает смачиваемый периметр); A — площадь поперечного сечения.

Интегрируя уравнение (8.11-1), получим:

$$F_x = F_0 e^{-f_i K C x / A} \qquad (8.11\text{-}2)$$

где F_x — осевая сила в точке x.

Осевое напряжение равно отношению силы к площади поперечного сечения. Силу F_L, действующую на плунжер справа, можно определить, подставив в уравнение (8.11-2) $x = L$.

Следовательно, при установившемся движении сыпучего материала осевое напряжение, или давление, уменьшается с расстоянием по экспоненциальному закону, в то время как при течении жидкости падение давления было бы линейным. Это различие обусловлено тем, что силы трения о стенку пропорциональны абсолютной величине нормального напряжения или давления в данном месте. Описывая движение жидкости, удобнее пользоваться градиентом давления, чем абсолютным значением давления, воздействующего на поток. Более того, уравнение (8.11-2) показывает, что сила, продвигающая материал, возрастает экспоненциально с увеличением коэффициента трения и безразмерного комплекса геометрических коэффициентов CL/A, который для цилиндрического канала становится равным $4L/D$.

Экспериментальное подтверждение уравнения (8.11-2) было дано Спенсером [25], предложившим также его теоретический вывод, в котором учитывалось число дискретных точек контакта между твердым материалом и ограничивающими его стенками. Исходя из изотропного распределения напряжений ($K = 1$), авторы получили выражение, аналогичное уравнению (8.11-2):

$$F_L/F_0 = e^{-4 f_w' L_0/D} \qquad (8.11\text{-}3)$$

где L_0 — первоначальная длина столбика.

Использование первоначальной длины столбика, даже если он укорачивается при сжатии, объясняется тем, что за основу расчета принято постоянное число точек контакта.

Опыты проводились с неподвижными столбиками порошка «саран» и гранул полистирола, и результаты подтвердили теоретические выводы с точностью до ошибки эксперимента. Тем не менее, несмотря на соответствие между экспериментом и расчетом, необходимо помнить о радикальных упрощающих допущениях, принятых при теоретическом выводе, и использовать теоретические результаты с известной осторожностью.

Пример 8.1. Усилие, необходимое для работы плунжерной литьевой машины. Плунжерная машина для литья под давлением состоит из цилиндра диаметром 5,08 см, внутри которого совершает возвратно-поступательное движение хорошо пригнанный плунжер. Вычислим максимальную длину твердой пробки в цилиндре, принимая давление впрыска равным 69 МПа, а радиальное напряжение, которое может выдержать корпус, 172,4 МПа. Пусть коэффициент статического трения будет 0,5, а отношение радиального напряжения к осевому $K = 0{,}4$.

Р е ш е н и е. Максимально возможное осевое давление равно $172{,}4/0{,}4 = 431$. Подставив известные величины в уравнение (8.11-2), получим:

$$\ln 6{,}25 = 0{,}5 \cdot 0{,}4 \cdot 4 \frac{L}{5{,}08}$$

Искомая длина будет равна 11,63 см. Таким образом, при осевом усилии около 89 кН можно спрессовать столб материала высотой 11,63 см, причем радиальное напряжение достигнет верхнего предела. Ясно, что если литьевая машина этого типа должна обеспечивать столь высокие давления впрыска, то необходимо уменьшить коэффициент трения материала о стенки цилиндра. Этого можно добиться, например, нагревая цилиндр и создавая тонкую пленку расплава на его стенке. При этом волочение перейдет в вязкое ламинарное течение, сопротивление которого не зависит от величины локальных нормальных напряжений.

8.12. Установившееся движение, вызванное перемещением нормальных границ движущегося объема и осложненное торможением боковых стенок

Принудительный сдвиг, вызывающий движение сыпучего материала, наблюдается в том случае, когда по крайней мере одна из стенок, между которыми заключен материал, скользит по нему в направлении, параллельном движению потока. Трение между подвижной стенкой и твердым материалом приводит к появлению действующей на материал толкающей силы. Выше (на рис. 8.16) показан прямоугольный канал с пластиной, образующей верхнюю стенку канала, которая движется с постоянной скоростью вдоль оси x. Порошкообразный материал сжимается между двумя плунжерами в столб длиной L. В этом случае возможны четыре состояния равновесия: 1) материал неподвижен, и трение на неподвижных стенках полностью развито при условии $F_0 > F_L$; 2) состояние такое же, как в первом случае, но $F_L > F_0$; 3) материал движется с постоянной скоростью (меньшей, чем скорость верхней пластины) в положительном направлении вдоль оси x; 4) состояние такое же, как в третьем случае, но материал движется в отрицательном направлении оси x.

Условия равновесия сил, действующих на дифференциальном элементе для этих четырех случаев, приведены на рис. 8.17. Во всех случаях движение пластины порождает силу $C_2 f_{\omega 1} K\,(F/A)$, где C_1 — часть «смачиваемого» периметра, приходящаяся на подвижную пластину, а $f_{\omega 1}$ — коэффициент кинематического трения. Неподвижные стенки канала в случаях 1 и 2 создают силу $C_2 f'_\omega K\,(F/A)$, где f'_ω — коэффициент статического трения, а C_2 — часть «смачиваемого» периметра, приходящаяся на нижнюю пластину и боковые неподвижные стенки. Эта сила направлена в ту сторону, с которой действует бóльшая внешняя сила. Таким образом, она направлена влево в случае 1 и вправо в случае 2. И, наконец, в случаях 3 и 4 неподвижные стенки создают силу $C_2 f_{\omega 2} K\,(F/A)$, где $f_{\omega 2}$ — коэффициент кинематического трения. Эта сила действует в направлении, противоположном направлению движения материала.

Уравнения равновесия составляются тем же способом, который был применен при выводе уравнения (8.11-1), но с дополнительным допущением о том, что канал является плоским и моментом пары сил можно пренебречь. В результате получим следующие уравнения:

случай 1 ($F_L < F_0$; пробка неподвижна; развитое трение на неподвижных пластинах)

$$\frac{F_L}{F_0} = \exp\left[(C_1 f_{\omega 1} - C_2 f'_\omega)\frac{KL}{A}\right] \qquad (8.12\text{-}1)$$

случай 2 ($F_L > F_0$; пробка неподвижна; развитое трение)

$$\frac{F_L}{F_0} = \exp\left[(C_1 f_{\omega 1} + C_2 f'_\omega)\frac{KL}{A}\right] \qquad (8.12\text{-}2)$$

случай 3 (пробка движется в направлении движения верхней пластины)

$$\frac{F_L}{F_0} = \exp\left[(C_1 f_{\omega 1} - C_2 f_{\omega 2})\frac{KL}{A}\right] \qquad (8.12\text{-}3)$$

случай 4 (пробка движется в направлении, противоположном движению верхней пластины, $F_L > F_0$)

$$\frac{F_L}{F_0} = \exp\left[(C_1 f_{\omega 1} + C_2 f_{\omega 2})\frac{KL}{A}\right] \qquad (8.12\text{-}4)$$

Ранее указывалось, что допускается существование различных коэффициентов кинематического трения на подвижной пластине ($f_{\omega 1}$) и неподвижных стенках ($f_{\omega 2}$).

Анализ этих уравнений выявляет влияние сдвига на величину действующих сил и распределение напряжений. Рассмотрим первый

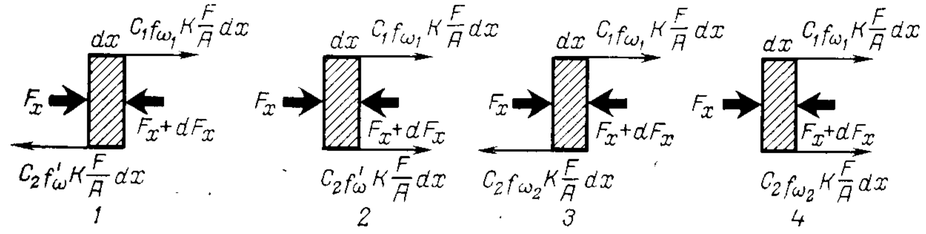


Рис. 8.17. Равновесие сил на выделенном в сыпучем материале дифференциальном элементе (см. рис. 8.16). Пояснения в тексте.

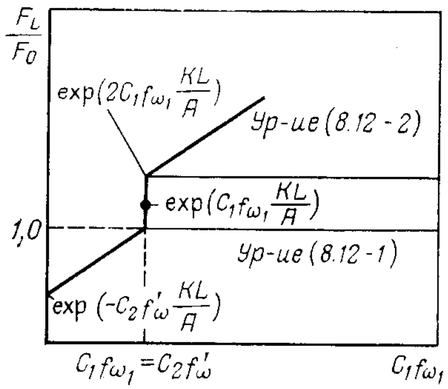


Рис. 8.18. Влияние трения стенок на отношение F_L/F_0 для неподвижного столбика материала (ординаты отложены в логарифмической шкале). Пояснения в тексте.

случай, когда столб материала неподвижен. Предположим, что усилие сдвига, создаваемое подвижной пластиной, может постепенно возрастать при изменении $f_{\omega 1}C_1$ за счет изменения свойств поверхностного слоя, шероховатости и т. д. или возрастания C_1. Это графически продемонстрировано на рис. 8.18. Если $f_{\omega 1}C_1 = 0$, то отношение сил $F_L/F_0 = \exp\,[-(C_2 f'_\omega)\,(KL/A)]$, т. е. такое же, как в уравнении (8.11-1). Постепенное возрастание $f_{\omega 1}C_1$ приводит к увеличению этого отношения. Следовательно, при заданном значении F_L сила, действующая на поджимающий плунжер, с ростом этого отношения уменьшается до тех пор, пока не окажется равной F_0, т. е. $C_1 f_{\omega 1} = C_2 f'_{\omega 2}$. В этой точке сдвигающая сила, созданная верхней пластиной, полностью уравновешивается силой развитого трения на неподвижных стенках. В этот момент можно слегка увеличить F_L и таким образом ослабить трение на неподвижных стенках.

Это показано вертикальной линией на рис. 8.18, достигающей точки, в которой силы трения на неподвижной пластине равны нулю и увлекающая вперед сила сдвига полностью компенсируется силой F_L. При таком условии

$$\frac{F_L}{F_0} = \exp\left(C_1 f_{\omega 1}\frac{KL}{A}\right) \qquad (8.12\text{-}5)$$

что отмечено жирной точкой на рис. 8.18. Силу F_L можно увеличивать и дальше, постепенно подключая силы трения, действующие на неподвижные стенки в противоположном направлении, до тех пор, пока они не разовьются полностью. В этом случае отношение сил будет равным:

$$\frac{F_L}{F_0} = \exp\left(2C_1 f_{\omega 1}\frac{KL}{A}\right) \qquad (8.12\text{-}6)$$

Дальнейшее увеличение $f_{\omega 1}C_1$ приведет к возрастанию отношения F_L/F_0 в соответствии с уравнением (8.12-2).

Таким образом, выявлены условия, иллюстрируемые на рис. 8.18 вертикальной прямой, при которых отношение сил оказывается неопределенным.

Состояние, отмеченное жирной точкой на рис. 8.18, можно объяснить следующим образом. Правый плунжер как бы заменяется неподвижной перегородкой, которая реагирует на силы, передаваемые твердым материалом, но из-за своей неподвижности препятствует развитию трения на неподвижных стенках.

В соответствии с принципом Сен-Венана, если к некоторой поверхности внутри тела приложены эквивалентные и действующие

в разные стороны поверхностные силы, то в областях, расположенных на достаточном удалении от точки их приложения (например, на поверхности неподвижных стенок), влияние этих сил на картину обычного напряженного состояния оказывается пренебрежимо малым. Следовательно, в соответствии с этим принципом при составлении уравнений равновесия эту поверхность можно не принимать во внимание.

Подобный анализ для установившегося движения материала приводит к аналогичным выводам, результаты которых иллюстрируются рис. 8.19. Следует, однако, заметить, что в этом случае отсутствует непрерывный переход от движения в одном направлении к движению в другом направлении, так как внутри области между двумя кривыми материал должен оказаться неподвижным, что совершенно неожиданно противоречит результатам, полученным при рассмотрении двух предыдущих случаев.

Тем не менее оба случая ярко демонстрируют существенное влияние тангенциальных сил, возникающих вследствие движения граничных поверхностей, на результирующее распределение сил. При перемещении материала в направлении смещения границ существование сил трения позволяет уменьшить силу F_0, необходимую для поддержания на заданном уровне силы F_L, действующей в противоположном направлении. Полученные результаты указывают также на то, что усилие сдвига способно создавать в материале давление, которое превышает давление, приложенное извне. Давление растет экспоненциально увеличению длины движущегося слоя. То же самое происходит и в движущейся пробке. Следовательно, сдвиг, как будет показано ниже, — это механизм, благодаря которому материал не только транспортируется, но и уплотняется.

8.13. Установившееся вынужденное движение в прямоугольных каналах, вызванное трением стенок

Установлено, что усилие сдвига, возникающее вследствие трения в столбце твердого материала, находящегося в установившемся движении, может вызывать напряжения, которые превышают давления, приложенные извне. Рассмотрим еще один случай движения материала с постоянной скоростью в плоском прямоугольном канале, в котором верхняя пластина движется в том же направлении, что и мате-

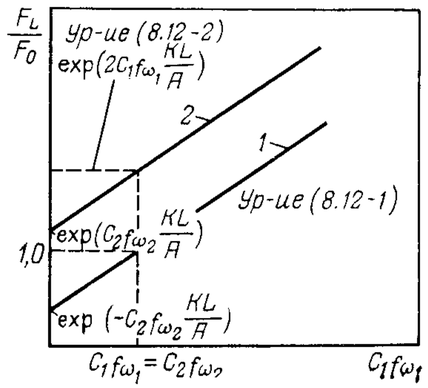


Рис. 8.19. Влияние трения стенок на отношение F_L/F_0 для движущегося столбика материала (ординаты отложены в логарифмической шкале); материал движется в направлении:

1 — совпадающем с направлением движения верхней пластины; *2* — противоположном направлению движения верхней пластины.

Пояснения в тексте.

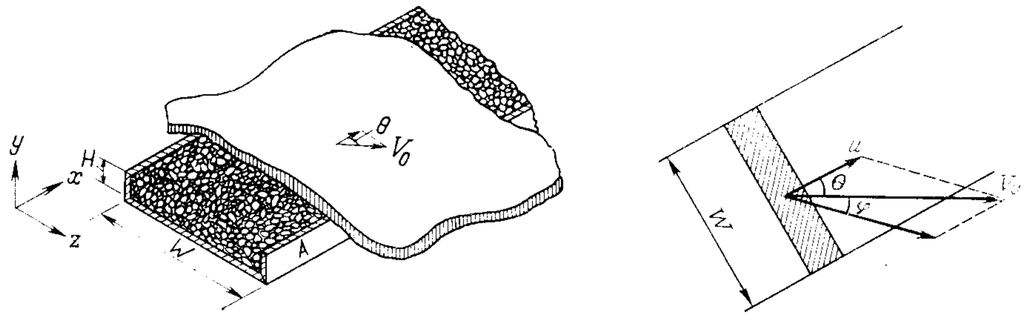


Рис. 8.20. Прямоугольный канал, заполненный сыпучим материалом, движущимся вдоль положительного направления оси x с постоянной скоростью u, накрытый бесконечной пластиной, которая в свою очередь движется в направлении оси z с постоянной скоростью V_0 под углом θ к продольной оси.

Рис. 8.21. Вид сверху на дифференциальный элемент, выделенный в столбике сыпучего материала, показанного на рис. 8.20.

риал. Отношение сил графически представлено нижней кривой на рис. 8.19.

Очевидно, что для любой заданной силы F_0 (которая должна быть больше нуля, исключая случай, когда трение отсутствует) можно получить силу F_L большую, чем F_0, если коэффициент $C_1 f_{w1}$ будет иметь достаточно большое значение. Отношение сил, по-видимому, не зависит ни от скорости пластины, ни от скорости материала. Это условие выполняется лишь при наличии установившихся скоростей. Такой результат является следствием предположения о том, что силы трения зависят только от нормальных напряжений и не зависят от скорости; это предположение, как было показано в гл. 4, вполне обоснованно. С другой стороны, скорость материала, умноженная на площадь поперечного сечения канала, определяет расход. Поэтому приведенные выше рассуждения приводят к выводу о том, что для подобного установившегося течения расход является величиной неопределенной. Как же можно использовать концепцию течения при принудительном сдвиге для того, чтобы получить геометрические соотношения, позволяющие рассчитать расход?

Оказывается, для этого нужно связать величины сдвигающих сил трения со скоростью материала. Это можно сделать, если заменить верхнюю пластину на бесконечную плоскость, которая движется не вдоль оси канала, а под некоторым углом θ к ней, как это показано на рис. 8.20. Сила трения, возникающая из-за движения плоскости над материалом, сохраняется постоянной, но направление этой силы будет определяться векторной разностью между скоростью плоскости и скоростью материала (рис. 8.21). Следовательно, составляющая этой силы, которая входит в уравнение равновесия и совпадает по направлению с компонентой скорости, направленной вдоль оси канала, оказывается зависящей как от скорости движения плоскости, так и от скорости (или расхода) материала.

Из диаграммы скоростей (см. рис. 8.21) можно получить следующее выражение для угла Φ между направлением силы, действующей со стороны движущейся плоскости на материал, и направлением движения подвижной плоскости (угол транспортировки материала):

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{u \sin \theta}{V_0 - u \cos \theta} \tag{8.13-1}$$

где V_0 — скорость верхней плоскости; u — скорость материала.

Для неподвижного материала Φ становится равным нулю, т. е. при увеличении скорости этот угол увеличивается.

Составим уравнение равновесия, принимая во внимание только те силы, которые действуют вдоль оси канала, и пренебрегая компонентами, действующими в перпендикулярном направлении:

$$F_x - (F_x + dF_x) + C_1 f_{w1} K \frac{F_x}{A} \cos(\theta + \Phi)\, dx - C_2 f_{w2} K \frac{F_x}{A}\, dx = 0 \tag{8.13-2}$$

При начальных условиях $x = 0$, $F = F_0$ интегрирование дает:

$$\frac{P_x}{P_0} = \frac{F_x}{F_0} = \exp\left\{ [C_1 f_{w1} \cos(\theta + \Phi) - C_2 f_{w2}] \frac{Kx}{A} \right\} \tag{8.13-3}$$

Следовательно, отношение сил или (после деления на площадь поперечного сечения канала) отношение осевых напряжений, которые в дальнейшем будем называть «давлениями», связано с величиной расхода через угол Φ, определенный по уравнению (8.13-1). Это означает, что для данного давления на входе фиксированное давление на выходе определяет расход и, наоборот, заданный расход определяет давление на выходе, которое может создавать данное устройство. Снижение расхода вызывает повышение давления.

Описанный выше механизм транспортировки материала представляет собой, в сущности, механизм движения порошкообразного материала в одночервячных экструдерах, хотя действительная модель в этом случае оказывается более сложной из-за искривления канала.

Если исключить из рассмотрения силы, действующие поперек канала, то получим уравнение (8.13-3). Рассмотрим теперь влияние сил на механизм транспортировки сыпучего материала.

При установившемся движении со стороны подвижной пластины на материал действует сила в направлении $\theta + \Phi$. Эту силу можно разложить на две компоненты: одна (она была использована при составлении уравнения равновесия) направлена вдоль оси канала, другая (которая до сих пор не учитывалась) — перпендикулярно оси канала. Существование поперечной составляющей увеличивает нормальные напряжения у стенки A (см. рис. 8.20), а это в свою очередь влияет на распределение напряжений в материале.

Допуская ради упрощения, что соблюдается принцип Сен-Венана, получим, что внешняя сила, действующая на подвижную пластину, полностью уравновешивается дополнительной силой, действующей со стороны стенки A, но внутри материала (достаточно «далеко» от места, где действуют эти силы) действие внешней силы не будет проявляться. Другими словами, пренебрежем изменениями

в распределении напряжений внутри материала. Составляющая силы, которая действует перпендикулярно оси канала, равна:

$$F^* = f_{w1} K \frac{F_x}{HW} W\, dx \sin(\theta + \Phi) = \frac{f_{w1} K F_x \sin(\theta + \Phi)\, dx}{H} \qquad (8.13\text{-}4)$$

где W и H — ширина и высота канала соответственно.

Теперь можно записать уравнение равновесия сил, действующих вдоль оси канала, с учетом влияния дополнительной нормальной силы у стенки A на силу трения вдоль стенки:

$$F_x - (F_x + dF_x) + f_{w1} K \left(\frac{F_x}{HW}\right)(W\, dx)\cos(\theta + \Phi) -$$

$$- f_{w2} K \left(\frac{F_x}{HW}\right)(W + H)\, dx - f_{w2}\left[K\left(\frac{F_x}{HW}\right) H\, dx + F^*\right] = 0 \qquad (8.13\text{-}5)$$

После преобразования и с учетом уравнения (8.13-4) получим:

$$\frac{dF_x}{F_x} = \frac{f_{w1} K}{H}\left[\cos(\theta + \Phi) - \frac{f_{w2}}{f_{w1}}\left(1 + 2\frac{H}{W}\right) - f_{w2}\sin(\theta + \Phi)\right] dx \qquad (8.13\text{-}6)$$

Интегрирование этого уравнения даст:

$$\frac{P_x}{P_0} = \frac{F_x}{F_0} = \exp\left\{\frac{f_{w1} K x\left[\cos(\theta + \Phi) - f_{w2}\sin(\theta + \Phi) - (f_{w2}/f_{w1})\,(1 + 2H/W)\right]}{H}\right\} \qquad (8.13\text{-}7)$$

Уравнение (8.13-7) сводится к уравнению (8.13-3), если не учитывать второй член в правой части. Ясно, что сила, действующая поперек канала, создает дополнительное трение на поверхности стенки A (см. рис. 8.20), которое в свою очередь снижает создаваемое при заданном расходе давление (для данного угла Ф) или снижает производительность при заданном перепаде давлений.

Задачи

8.1. **Вектор напряжений, выраженный через единичный нормальный вектор и тензор напряжений.** Напряженное состояние в точке P на плоскости постоянных нагрузок задано тензором:

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & 0 \\ \tau_{21} & \tau_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Покажите, что вектор напряжений $\boldsymbol{\tau}_n$, действующий в плоскости, определяемой единичным нормальным вектором $\mathbf{n}$, расположенным под углом θ к оси x, на которой находится точка P, равен:

$$\boldsymbol{\tau}_n = \mathbf{n}\boldsymbol{\tau} = (\cos\theta\tau_{11} + \sin\theta\tau_{21})\,\boldsymbol{\delta}_1 + (\sin\theta\tau_{22} + \cos\theta\tau_{12})\,\boldsymbol{\delta}_2$$

8.2. **Нормальная и касательная составляющие вектора $\boldsymbol{\tau}_n$.** Покажите, что нормальная и касательная компоненты вектора напряжения $\boldsymbol{\tau}_n$ определяются по уравнениям (8.4-1) и (8.4-2).

8.3. **Отношение главных напряжений для неслипающихся порошков.** Напряженное состояние в точке P, расположенной в плоскости постоянных нагрузок, определяется с помощью круга Мора (см. рис. 8.2). В условиях начинающегося разрушения линия предельного нагружения касательна к кругу Мора. Поэтому для точки P касательные напряжения, действующие в плоскости, положение которой

определяется точкой касания к кругу Мора, в точности равны пределу прочности при сдвиге порошка для нормального напряжения, действующего в той же плоскости.

Докажите, что для неслипающихся порошков отношение главных напряжений равно:

$$\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{min}} = \frac{1 + \sin\beta}{1 - \sin\beta}$$

8.4. **Линия предельного нагружения и круг Мора.** Объясните, почему линия предельного нагружения не может пересечь круг Мора, соответствующий напряженному состоянию различных точек сыпучего материала в состоянии равновесия.

8.5. **Распределение давлений в загрузочном устройстве типа «цилиндр—конус».** Загрузочное устройство, изображенное на рис. 8.9, имеет размеры: угол конусности 40°, $h_0 = 41{,}91$ см, $h_2 = 45{,}72$ см и радиус цилиндрической секции 15,24 см. Устройство загружено сыпучим материалом со следующими свойствами: $\rho_b = 775$ кг/м^3, $\delta = 50°$ и $\beta_w = 20°$. Проделайте следующее: 1) рассчитайте давление у основания цилиндрической секции; 2) постройте график распределения напряжения по вертикали; 3) рассчитайте давление на уровне $h_1 = 12{,}7$ см; 4) сравните полученные результаты с экспериментальными данными Уолкера [11].

8.6. **Распределение напряжений при уплотнении.** При уплотнении сыпучего материала в цилиндрической матрице приложенное осевое усилие вызывает определенное распределение напряжений. Соотношение радиальных и осевых напряжений представляет особую важность для практических целей.

Перечислите условия, при которых действительно теоретическое уравнение для вычисления отношений напряжений; перечислите трудности, которые возникают при выводе общего выражения распределения.

8.7. **Влияние внешнего сдвига на распределение давления в материале, заполняющем канал прямоугольной формы.** Пробка из сыпучего материала сжимается в прямоугольном канале между двумя свободно двигающимися плунжерами, в то время как верхняя стенка канала движется с постоянной скоростью. Ширина канала 5 см, его высота 0,5 см. Коэффициент трения о неподвижные стенки канала равен 0,5, а отношение осевого напряжения к поперечному составляет 0,4, и можно предположить, что оно не меняется по всей пробке. Сила, приложенная к нижнему плунжеру, равна 1 кН. Длина канала 10 см.

Рассчитайте силу, которую необходимо приложить к верхнему плунжеру для того, чтобы достичь равновесия, при условии, что коэффициент трения о подвижную стенку будет меняться от 0 до 1.

Какое влияние на результаты этого расчета окажет увеличение скорости движения подвижной пластины в два раза?

8.8. **Двумерное распределение давления в материале, заполняющем прямоугольный канал.** Рассмотрим канал прямоугольной формы, показанный на рис. 8.20. Уравнение (8.13-7) дает распределение давления с учетом силы, действующей поперек канала, но не учитывает при этом распределения давления поперек канала.

Покажите, что распределение давления вдоль канала с учетом распределения давления поперек канала будет описываться выражением

$$\ln\frac{\overline{P}(x)}{\overline{P}(0)} = (R_2 - R_3)\,x \qquad (38.8\text{-}1)$$

Здесь $\overline{P}(x)$ — главное давление в сечении, координата которого x, оно равно

$$\overline{P}(x) = \frac{P(x,\ 0)\,(e^{R_1 W} - 1)}{R_1 W}$$

[где $P(x, 0)$ — осевое давление при $z = 0$ (см. рис. 8.20)] и

$$R_1 = f_{w1}\frac{\sin(\theta + \Phi)}{H}; \qquad R_2 = \frac{f_{w1}\cos(\theta + \Phi) - f_{w2}}{H}$$

$$R_3 = \frac{f_{w3} R_1\,(e^{R_1 W} + 1)}{e^{R_1 W} - 1}$$

(где f_{w1}, f_{w2}, f_{w3} — коэффициенты трения о подвижную пластину, дно канала и боковые стенки соответственно).

Покажите, что для $R_1 W \to 0$ уравнение (38.8-1) сводится к уравнению (8.13-3) при $K = 1$ и $f_{w3} = f_{w2}$.

Расход в прямоугольном канале. Профиль давления, обусловленный сдвигом при транспортировке материала в прямоугольном канале, задается уравнением (8.13-7). Канал имеет размеры $W = 6{,}35$ см и $H = 1{,}27$ см. Давление в точке, расположенной выше по движению, равно 68947,6 Па, а в точке, расположенной ниже по движению, — 384038,1 Па; расстояние между точками 25,4 см. Коэффициенты трения на подвижной стенке 0,5, а на неподвижных стенках 0,2. Верхняя стенка движется под углом 15° к продольной оси канала со скоростью 25,4 см/с. Насыпная плотность материала 480 кг/м³, $K = 0{,}5$. Рассчитайте массовый расход. (*Ответ:* $1{,}27 \times 10^{-2}$ кг/с.)

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. W. Schuler*, «Shopping for a Pelletizing System?» Plast. Eng., **31** (8), 38—42 (1975).
2. *J. K. L. Bajaj*, «Cutting Resins to Size», Plast. Eng., **30**, (1), 18—23 (1974).
3. *C. Orr, Jr.*, Particulate Technology, Macmillan, New York, 1966.
4. *R. L. Brown and J. C. Richards*, Principles of Powder Mechanics, Pergamon Press, Oxford, 1966.
5. *K. Weighardt*, «Experiments in Granular Flow», Ann. Rev. Fluid Mech., **7**, 89—114 (1975).
6. *D. Train and C. J. Lewis*, «Agglomerization of Solids by Compaction», Paper presented at the Third Congress of the European Federation of Chemical Engineers, London, June 20—29, 1962. See also A. W. Jenike, P. J. Elsey, and R. H. Woolley, Proc. Am. Soc. Test. Mater., **60**, 1168 (1960).
7. *A. W. Jenike*, «Gravity Flow of Bulk Solids», Bulletin No. 108 of the Utah Engineering Experimental Station, University of Utah, Salt Lake City, 1961.
8. *B. Yavin and J. Ellad*, «Properties and Behavion of Polymeric Particulate Systems,» Department of Chemical Engineering Report, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, 1975.
9. *H. A. Janssen*, «Tests on Grain Pressure Silos», Z. Vereinschr. Dtsch. Ing., **39**, (35), 1045—1049 (1895).
10. *W. L. McCabe and J. C. Smith*, Unit Operations of Chemical Engineering, McCraw-Hill, New York, 1956, Chapter 5.
11. *D. M. Walker*, «An Approximate Theory for Pressures and Arching in Hoppers», Chem. Eng. Sci., **21**, 975—997 (1966).
12. *J. K. Walters and P. M. Nedderman*, «A Note on the Stress Distribution of Great Depth in a Silo», Chem. Eng. Sci., **28**, 1907—1908 (1973).
13. *P. L. Bransby and P. M. Blair-Fish*, «Wall Stresses in Mass-Flow Bunkers», Chem. Eng. Sci,. **29**, 1061—1074 (1974).
14. *J. R. Johanson*, «Feeding», Chem. Eng., 75—82 (October 13, 1969).
15. *O. Richmond and G. C. Gardner*, «Limiting Spans for Arching of Bulk Material in Vertical Channels», Chem. Eng. Sci., **17**, 1071—1078 (1962).
16. *O. Richmond*, «Gravity Hopper Design», Mech., Eng., 46—49 (January 1963).
17. *R. L. Brown and P. G. Hawksley*, The Internal Flow of Granular Masses», Fuel., **26**, 171 (1947).
18. *J. Lee, S. C. Cowin, and J. S. Templeton*, «An Axperimental Study of the Kinematics of FlowThrough Hoppers», Trans. Soc. Rheol., **18**, 247—269 (1974).
19. *R. Butterfield, R. M. Harkness, and K. Z. Andrews*, «A Stereophotogrammetric Method of Measuring Displacement Fields», Geotechnique, **8**, 308 (1970).
20. *M. Levinson, B. Shmutter, and W. Resnick*, «Displacement Velocity Fields in Hoppers», Powder Technol., **16**, 29—43 (1977).
21. *T. Shirai*, «Powder Orifice Monograph», Chem. Eng. (Japan), **16**, 86—89 (1952).
22. *A. Harmens*, «Flow of Granular Material Through Horizontal Apertures», Chem. Eng. Sci. **18**, 297 (1963).
23. *H. E. Rose and T. Tanaka*, Engineer, **208**, 465—469 (1959).
24. *W. H. Wollaston*, Phil. Trans., **119**, 1 (1829).
25. *R. S. Spencer, G. D. Gilmore, and R. M. Willey*, «Behavior of Granulated Polymer Under Pressure, «J. Appl. Phys., **21**, 527—531 (1950).

26. *D. Train*, «Transmission of Forces Through a Powder Mass During the Process of Pelletizing», Trans. Inst. Chem. Eng., **35**, 262—265 (1957).
27. *W. M. Long*, «Radial Pressures in Powder Compaction, «Powder Metall., No. 6, 73—86 (1960).
28. *K. Schneider*, «Druckausbreitung und Druckverteilung in Schuttgutern», Chem. Ing. Techn., **41**, 142 (1969).
29. *E. Goldacker*, «Untersuchungen zur inneren Reibung von Pulvern, insbesondere im Hinblick auf die Forderung in Extrudern», Dissertation, Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV), Aachen.

Глава 9
ПЛАВЛЕНИЕ

В большинстве случаев процессу формования предшествуют транспортировка и деформация размягченных или расплавленных полимеров. Следовательно, подготовка полимера к формованию обычно включает стадию разогрева или плавления. В любом случае можно классифицировать этот процесс как «элементарную стадию плавления». В этой главе обсуждается механизм плавления, демонстрируются некоторые общие математические методы, используемые для его описания, и показывается, как механизм плавления и физические свойства полимеров определяют геометрический фронт плавления.

После того как обработка расплава полимера заканчивается получением изделия заданной формы, возникает проблема отверждения, противоположная проблеме плавления. Методы решения уравнений теплопроводности, описанные в этой главе, применительно к плавлению, справедливы и для отверждения. Специальные вопросы отверждения рассматриваются в главах, посвященных формованию. Стадия плавления прежде всего касается переработки термопластов (за исключением холодного формования термопластов). Однако некоторые выводы, сделанные в этой главе, относятся и к переработке термореактивных полимеров, отверждающихся при нагревании вследствие образования поперечных связей. В этом случае нагрев осуществляется как за счет теплопроводности, так и за счет тепла, выделяющегося вследствие химической реакции отверждения.

9.1. Классификация методов плавления

Анализ членов уравнения (5.1-35) выявляет различные возможные способы повышения температуры твердого тела: за счет теплопроводности, сжатием, в результате диссипативных потерь (слагаемое $-\boldsymbol{\tau} : \nabla \boldsymbol{v}$) или от распределенного источника тепла (в виде химической или электрической энергии). Диссипативный член $-(\boldsymbol{\tau} : \nabla \boldsymbol{v})$ отражает необратимость превращения механической энергии в тепло и в данном случае обусловлен необратимой деформацией твердого тела (в жидкости этот источник — диссипация энергии вязкого течения),

Среди всех этих методов нагрева передача тепла за счет теплопроводности является наиболее распространенным и наиболее важным способом повышения температуры и плавления твердого полимера. Факторами, регулирующими скорость плавления при подводе тепла, являются теплопроводность, достигнутый температурный градиент и действительная площадь контакта между тепловым источником и расплавляемым материалом, которые отражают соответственно свойства материала, условия теплопередачи и форму поверхности теплоотдачи. Низкая теплопроводность полимеров и их чувствительность к температуре (которая ограничивает достижимые на практике температурные градиенты) обусловливает использование других, более перспективных способов плавления. Однако до настоящего времени ни ультразвуковой нагрев, вызываемый высокочастотной циклической деформацией твердого материала, ни диэлектрический нагрев, связанный с диссипативным членом уравнения энергии, не нашли широкого применения.

Хотя впервые использование метода диэлектрического нагрева было предложено еще Эрвином и Су [1] и диэлектрический нагрев широко используется при подогреве таблеток для прессования, этот метод плавления применяется главным образом при местном нагреве и плавлении в таких процессах, как сварка и пайка. Высокие давления, необходимые при «компрессионном плавлении», препятствуют использованию этого источника нагрева как основного способа плавления, хотя Менгес с сотр. [2] указал на возможность нагрева этим методом пластмасс в процессе литья под давлением.

Особенности природы полимерных материалов позволяют, как это будет показано ниже, расширить диапазон возможных способов плавления. Так, возможны способы плавления, особенность которых состоит в том, что материал подвергается значительной деформации, в результате чего тепло генерируется внутри всего объема системы как за счет деформации каждой отдельной частицы материала, так и за счет трения между частицами. Последний источник, строго говоря, нельзя назвать гомогенным источником тепла, так как оно выделяется на поверхностях раздела частиц, распределенных по всему объему системы.

Уравнение энергии является основным источником информации о возможных способах плавления.

Физические свойства полимеров, геометрическая форма полимерного сырья — все это подсказывает пути использования способов плавления, однако на практике выбор конкретного способа представляет сложную инженерную задачу.

Рассмотрим, как инженеры решают проблему плавления в других производствах. Росс [3] классифицировал возможные методы плавления следующим образом: а) твердое вещество добавляется к уже расплавленному сырью в аппарат, в котором производятся подогрев и перемешивание; б) в твердом веществе циркулируют горячие газы, а расплавленное вещество стекает вниз; в) твердое вещество находится на нагретой поверхности, а образующийся расплав непрерывно удаляется. Этим методам плавления соответствуют три основных типа промышленных плавильников, работа которых основана на плавлении при перемешивании, конвективном плавлении и контактном плавлении.

Непосредственное использование некоторых методов плавления сталкивается с серьезными трудностями. Рассмотрим это на примере плавления с перемешиванием. Попытка расплавить в нагреваемом сосуде загруженные в него полимерные гранулы приведет, вероятно, к частичному разложению полимера и получению неоднородного расплава с многочисленными включениями газовых пузырьков. Кроме того, эта безуспешная попытка требует еще и много времени. Причины неудачи заключены в физических свойствах полимеров. Особенно большую роль играет низкая теплопроводность полимеров. Кроме того, термическая нестабильность, как видно из рис. 9.1, сильно снижает значения максимальных температур, при которых полимеры еще могут существовать, и допустимую продолжительность воздействия повышенных температур. Из рисунка следует, что

$$m(t) = m_0 \qquad t \leqslant \theta(T)$$

$$m(t) = m_0 \exp\left[Cte^{-\Delta E/RT}\right] \qquad t > \theta(T)$$

Это одновременно ограничивает и достижимые градиенты температуры и скорости плавления. Наконец, высокая вязкость расплава препятствует развитию обычной и турбулентной конвекции, существенно ограничивая эффективность перемешивания расплава и препятствуя удалению пузырьков газа. Между тем ясно, что для того чтобы плавление с перемешиванием могло стать практическим способом плавления полимеров, необходимо обеспечить интенсивное перемешивание, большое значение отношения поверхности к объему и периодический контакт поверхности массообмена с атмосферой или вакуумом.

Интенсивное перемешивание высоковязких смесей расплава и частично расплавленного полимера требует подвода извне очень большой мощности. При этом классический метод плавления с перемешиванием, основанный на нагреве за счет теплопроводности (с подводом тепла из расплавленных областей к твердому материалу и от горячих стенок сосуда к расплаву), превращается в метод диссипативного плавления с перемешиванием. Основным источником тепла здесь является двигатель привода, работа которого переходит в тепло за счет диссипативного вязкого трения в расплавленных областях и в результате механической деформации в нерасплавленных областях, а на начальных стадиях —

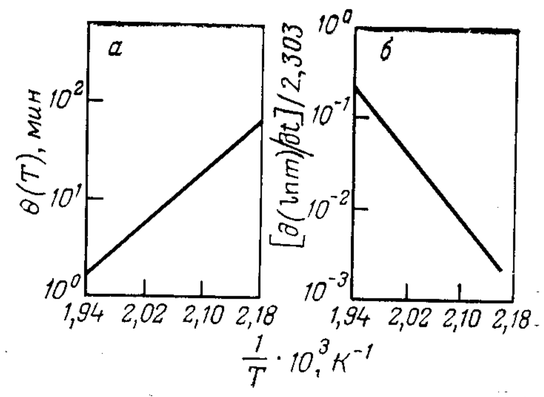


Рис. 9.1. Термическая деструкция непластифицированного ПВХ:

а — температурная зависимость времени индукции $\theta(T)$; *б* — температурная зависимость коэффициента консистенции $m(t)$ при $t > \theta(T)$ в степенном уравнении течения.

вследствие трения между частицами нерасплавленного материала. Этот метод плавления осуществляется, например, в закрытых смесителях периодического и непрерывного действия, вальцах и экструдерах некоторых типов при переработке сыпучих материалов.

Два других метода плавления основаны на подводе тепла к поверхности материала и гравитационном оттоке расплава. Высокая вязкость расплавов полимеров не способствует гравитационному удалению расплава. Однако эти методы могут применяться в двух случаях: а) когда нет необходимости удалять расплав и б) когда удаление расплава происходит при помощи механической силы. Случай «а» относится к таким процессам, как ротационное формование, при котором спекается порошок полимера, и термоформование, когда лист размягчается под действием тепла. Тепло подводится к материалу либо в результате прямого контакта с горячей поверхностью, либо путем конвекции или радиации. Характерная особенность плавления в этом случае состоит в том, что в результате получается готовое изделие или полуфабрикат. Случай «б» используется для получения большого количества расплава от спрессованной порции гранулята для последующего формования (например, при литье под давлением или горячем штамповании).

Непрерывное принудительное удаление вновь расплавленного полимера создает возможность сохранения тонкой пленки расплава между горячей контактирующей поверхностью и твердой пробкой полимера. Существование тонкой пленки позволяет использовать высокие градиенты температуры (и, следовательно, обеспечивать большую скорость теплопередачи); при этом полимер нагревается до сравнительно невысоких температур и не подвергается термодеструкции. Быстрое удаление полимера из областей с высокой температурой также уменьшает время его пребывания при повышенных температурах. Наконец, принудительное удаление расплава вызывает его дополнительный разогрев за счет вязкого трения и увеличивает скорость нагрева.

Эффективное удаление высоковязкого расплава возможно либо за счет вынужденного течения (вызываемого трением), при котором нагретая поверхность движется в направлении, параллельном поверхности контакта, либо за счет течения под давлением, при котором нагретая поверхность движется в направлении, перпендикулярном поверхности контакта, по направлению к твердому материалу, выдавливая полученный расплав. Процессы плавления, осуществляемые в червячном экструдере и литьевой машине, служат характерными примерами этих методов плавления. Можно определить эту группу методов плавления как плавление за счет теплопроводности с принудительным удалением расплава.

В заключение все имеющиеся способы плавления и ограничения, накладываемые физическими свойствами полимеров, формой сырья и методом формования, можно свести к следующим (рис. 9.2):

а) плавление за счет теплопроводности без удаления расплава, (рис. 9.2, *а*); все тепло проводится через контактную или экспони-

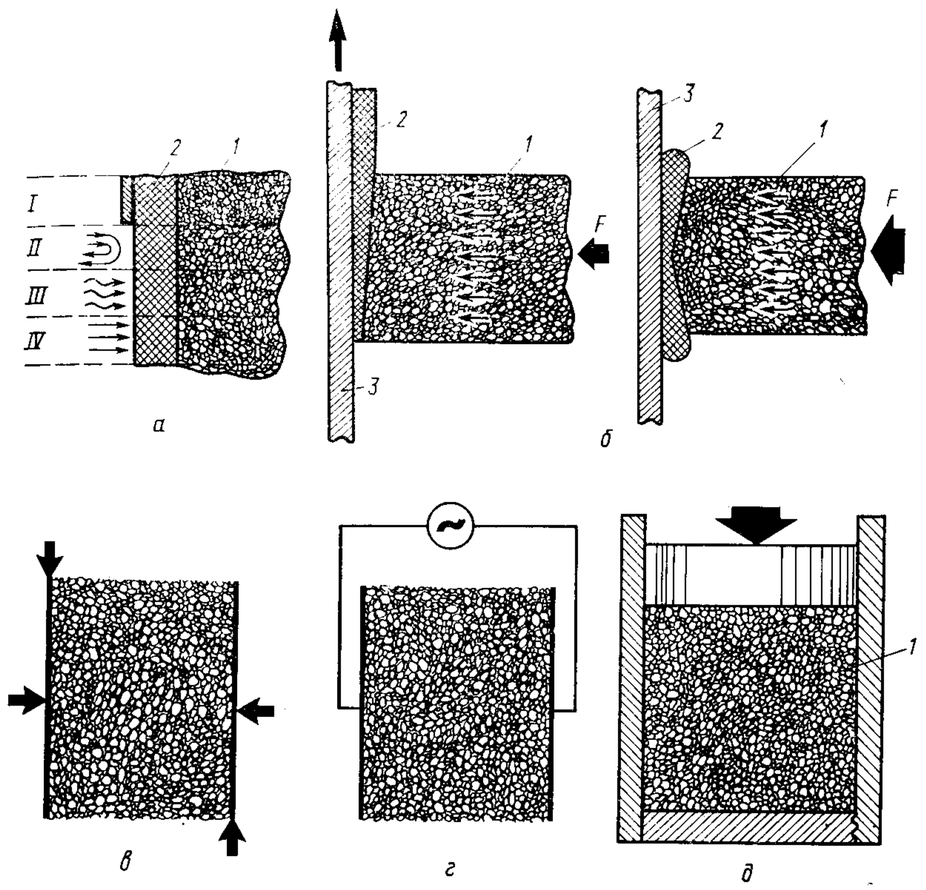


Рис. 9.2. Схематическое представление основных методов плавления. Граничные условия:

I — заданная температура поверхности; *II* — конвекция; *III* — излучение; *IV* — заданный поток через поверхность; *1* — твердая фаза; *2* — расплав; *3* — горячая поверхность.

Пояснения в тексте.

руемую поверхность, и скорость плавления определяется только условиями теплопередачи;

б) плавление за счет теплопроводности с принудительным удалением расплава; путем вынужденного течения, вызванного движением стенки (рис. 9.2, *б* слева) и давлением (рис. 9.2, *б* справа); поступление части тепла обеспечивается теплопередачей через контактную поверхность, а части — путем преобразования механической энергии в тепло за счет вязкого трения в пленке расплава; скорость плавления определяется как скоростью теплопередачи, так и скоростью удаления расплава и диссипативным разогревом;

в) диссипативное плавление с перемешиванием (рис. 8.2, *в*); тепло, необходимое для нагрева и плавления, генерируется вследствие преобразования механической энергии в тепловую во всем объеме; скорость нагрева определяется как сумма скорости нагрева за счет теплопередачи через поверхности раздела твердой фазы и расплава;

г) диссипативное плавление, при котором используется энергия электрическая, химическая или от других источников (рис. 9.2, *е*);

д) плавление сжатием (рис. 9.2, *д*).

Некоторые из этих методов плавления будут рассмотрены несколько подробнее в последующих разделах.

9.2. Роль геометрии нагреваемого тела, граничных условий и физических свойств полимера при плавлении

Чтобы выделить и решить задачу теплопередачи в процессе переработки полимера, необходимо определить геометрические границы тела, выбрать граничные условия и точно охарактеризовать физические свойства полимера.

Хотя плавление в процессах переработки осуществляется в сложных по геометрической конфигурации машинах, основные результаты по определению скорости плавления можно получить, используя описание процессов плавления в телах простейшей формы, таких как полубесконечные тела, бесконечные плоскости пластины или тонкие пленки. Для описания большинства этих случаев применимы аналитические методы. Однако часто сложная конфигурация конечного изделия, получаемого после затвердевания, не совпадает с геометрическими границами в задачах теплопередачи, поэтому приходится применять также и численные методы.

Наиболее распространенным граничным условием, которое чаще всего встречается в процессе переработки, является постоянная температура поверхности контакта. Обобщает это условие заданная температура поверхности, которая может быть представлена некоторой функцией времени $T\ (0,\ t)$. Подобное граничное условие может быть получено при контакте с поверхностью, температура которой регулируется, или при контакте с жидкой или газообразной средой, имеющей большой коэффициент теплоотдачи. Первое наблюдается при нагреве или плавлении в большинстве машин для переработки полимеров, второе — при охлаждении и застывании (например, при охлаждении экструдируемых изделий в водяных ваннах).

Условие «заданная теплоотдача на поверхности» математически формулируется так:

$$h\,[T_a\,(t) - T\,(0,\ t)] = -k\,\frac{\partial}{\partial x}\,T\,(0,\ t) \qquad (9.2\text{-}1)$$

где $T_a\,(t)$ — температура окружающей среды; h — коэффициент теплоотдачи; $T\,(0,\ t)$ — температура омываемой поверхности.

Температура омываемой поверхности $T\,(0,\ t)$ является другим распространенным граничным условием в процессах переработки полимеров, например при охлаждении воздухом рукавных пленок, при нагревании листов перед вакуумным формованием, при охлаждении изделий, получаемых методом литья под давлением, и т. д.

Еще один вид граничных условий, который встречается в процессах переработки полимеров, — условие «заданного теплового потока». Это условие существенно при выделении тепла на контактных поверхностях трущихся твердых тел при фрикционной сварке и при транспортировке твердой фазы в червячных экструдерах. К этому же виду можно отнести радиационный нагрев с определенной интенсивностью и конвективный нагрев, которые слабо зависят от температуры поверхности. И, наконец, иногда приходится учитывать трудности, связанные со значительной нелинейностью граничных условий типа «заданное поверхностное излучение». Поверхность непрозрачного вещества, обращенная к источнику радиации (или поглощения), при температуре T_r излучает тепловой поток:

$$\sigma\mathcal{F}\,[T_r^4 - T^4\,(0,\ t)] = -k\,\frac{\partial}{\partial x}\,T\,(0,\ t) \qquad (9.2\text{-}2)$$

где $\sigma = 5{,}6697 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м$^2 \cdot$ К^4)— постоянная в уравнении лучеиспускания Стефана—Больцмана; $\mathcal{F}$ — суммарный коэффициент лучеиспускания и формы.

Как отмечалось ранее, если $T_r \gg T$, граничное условие (9.2-2) сводится к условию заданного теплового потока.

Говоря о теплофизических свойствах подлежащих плавлению полимеров, следует иметь в виду, что перед плавлением гранулированный полимер предварительно спрессовывают в твердый блок. Такой уплотненный материал при моделировании можно считать сплошной средой. И только в некоторых процессах (таких, как спекание) необходимо принимать во внимание пористую структуру. Для большинства процессов переработки полимеров условия плавления таковы, что можно пользоваться сведениями о значениях k, ρ, C_p и λ, приведенными в разд. 5.5, учитывая при этом, что теплофизические свойства зависят от эффектов структурирования, сопровождающих процесс переработки полимеров.

Прежде чем перейти к математическому описанию рассмотренных выше методов плавления, рассмотрим температурные зависимости и реологические свойства аморфных и полукристаллических полимеров, которые имеют непосредственное отношение к элементарной стадии плавления. Это необходимо для понимания методов плавления, для которых характерно удаление образовавшегося расплава. Для этих методов большое значение имеют деформационные и реологические характеристики полимеров, определяемые в непосредственной близости от температуры плавления или размягчения.

При температуре стеклования T_g в аморфных полимерах наблюдается переход второго рода, и их состояние изменяется от хрупкого к высокоэластическому. Хотя значение T_g обычно задается одним числом, на самом деле это интервал температур шириной 5—10 °С. С увеличением скорости нагрева и внешнего гидростатического давления T_g повышается. Значение T_g (см. табл. 2.1) зависит от химической структуры полимера, пластицирующих добавок, а в случае сополимеров — от типа мономеров. Ниже температуры стеклования модуль сдвига имеет порядок 10^3 МПа и не зависит от времени. Вблизи T_g, и особенно в области от T_g до $T_g + 30$ °С, модуль резко падает до значения порядка 1 МПа, которое харак-

терно для высокоэластического состояния. Конечно, 1 МПа — это кратковременное значение модуля; напряжение в аморфных полимерах, линейных или разветвленных, релаксирует при $T > T_g$ со скоростью, возрастающей при повышении температуры (см. температурно-временну́ю суперпозицию, разд. 6.4).

Вязкость аморфных полимеров изменяется от «бесконечно большой величины» ниже T_g до значений, определяемых по уравнению (6.4-10) (ВЛФ) для зоны $T_g < T < T_g + 100$ °С:

$$\lg a_l = \lg \left[\frac{\mu (T)}{\mu (T_g)} \right] = \frac{-17{,}44 (T - T_g)}{51{,}6 + (T - T_g)}$$

Из-за очень быстрого возрастания вязкости с уменьшением температуры вблизи T_g аморфные полимеры становятся резиноподобными. Только при температуре, намного превышающей T_g, вязкость полимеров уменьшается настолько, что появляется возможность их течения, и полимеры приобретают свойства жидкостей.

Температурный интервал $T_g < T < T_g + 100$ °С известен как «высокоэластическое плато», а интервал $T > T_g + 100$ °С получил название области «вязкотекучего состояния» (см. ссылки [72] и [73] в гл. 3).

При температуре плавления в кристаллической фазе частично-кристаллических полимеров осуществляется переход первого рода. Плавление кристаллической фазы происходит в интервале температур шириной 10—30 °С, величина которого зависит от характера распределения размеров кристаллитов, степени их совершенства и скорости нагрева. Обычно за T_m принимают значение температуры, соответствующее окончанию процесса плавления; эта температура зависит от структуры полимера; при плавлении блок-сополимеров наблюдаются две температуры плавления, характерные для каждого из гомополимеров. На стадии плавления в процессах переработки полимеров важную роль играет сильная зависимость T_m и λ от тепловой и деформационной предыстории в расплавленном, переохлажденном и твердом состоянии и от величины приложенного гидростатического давления в переохлажденном состоянии (см. гл. 3).

Механические свойства частично-кристаллических полимеров ниже температуры T_m сильно зависят от их степени кристалличности. Чем выше кристалличность полимера, тем больше его хрупкость. Модуль сдвига высококристаллических полимеров достигает 10^3 МПа и практически не зависит от времени. При температуре выше T_m модули частично-кристаллических полимеров измерить трудно, потому что в отличие от аморфных полимеров они превращаются в жидкости, обладающие практически постоянной энергией активации вязкого течения. Только при очень большой молекулярной массе их поведение напоминает поведение резин.

Вязкость частично-кристаллических полимеров ниже T_m не является «бесконечной», так как такие полимеры обладают некоторой податливостью, возрастающей с уменьшением степени кристалличности. Выше T_m температурная зависимость вязкости подчиняется закону Аррениуса. Некоторые полимеры (например, полиамиды)

превращаются в низковязкие жидкости даже при температуре на несколько градусов выше T_m. Поэтому при плавлении частично-кристаллических полимеров наблюдается резкий скачок механических и вязкостных свойств при T_m; в результате физическая ситуация приближается к «классической», наблюдаемой при плавлении поверхности раздела мономерных кристаллов, когда на одной стороне имеется вязкая жидкость, а на другой — упругое твердое тело. Для аморфных полимеров физическая ситуация гораздо менее определенна. Твердая фаза по мере того, как температура приближается к T_g, становится постепенно более податливой, однако выше T_g полимер продолжает оставаться твердым эластичным материалом и постепенно превращается в расплав.

9.3. Плавление полимеров за счет теплопроводности без удаления образующегося расплава

Проанализируем стационарный процесс теплопередачи в полубесконечном твердом теле. Сравним результаты решения этой задачи, полученные как для постоянных, так и для переменных значений теплофизических свойств в каждой фазе. И, наконец, рассмотрим задачу, учитывающую наличие фазового перехода (теплофизические свойства считаются постоянными). Эти результаты, полезные сами по себе, помогут продемонстрировать влияние свойств материала на сложность применяемого математического аппарата. Действительно, решение задачи плавления (или отверждения) при переменных теплофизических свойствах и фазовых переходах делает необходимым, как это показано в разд. 9.4, применение численных методов.

Уравнение энергии (5.1-37) для нестационарного режима теплопроводности в сплошной среде без внутренних источников тепла сводится к виду:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot k \nabla T \qquad (9.3\text{-}1)$$

Если коэффициент теплопроводности k и множитель ρC_p не зависят от температуры, то уравнение (9.3-1) для однородного изотропного тела обращается в линейное дифференциальное уравнение в частных производных, решение которого для класса задач нестационарного процесса теплопроводности, описываемого им, значительно упрощено и не представляет математических трудностей *

Пример 9.1. Полуограниченное твердое тело с постоянными теплофизическими свойствами и скачкообразным изменением температуры поверхности (точное решение)

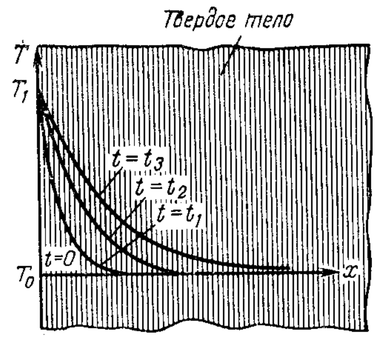


Рис. 9.3. Полуограниченное твердое тело. Пояснения в тексте.

* Теплопроводность в неизотропной среде рассматривается в работе [4].

Полуограниченное твердое тело (рис. 9.3) первоначально имеет постоянную температуру T_0. В момент времени $t = 0$ температура поверхности мгновенно повышается до T_1. В этом заключается постановка одномерной нестационарной задачи теплопроводности. Параболическое дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \tag{9.3-2}$$

должно быть решено при следующих начальных и граничных условиях:

$$T(x, 0) = T(\infty, t) = T_0;\ T(0, t) = T_1$$

Введем новую переменную* η, которая объединяет две независимые переменные x и t:

$$\eta = Cxt^m \tag{9.3-3}$$

где C, m — константы, подлежащие определению.

Тогда уравнение (9.3-2) можно свести к виду:

$$m\eta \frac{dT}{d\eta} = \alpha C^2 t^{2m+1} \frac{d^2T}{d\eta^2} \tag{9.3-4}$$

Уравнение (9.3-4) не зависит от t, если $2m + 1 = 0$ или $m = -1/2$. Поэтому можно получить уравнение в обыкновенных производных:

$$\frac{d^2T}{d\eta^2} + \frac{1}{2\alpha C^2} \eta \frac{dT}{d\eta} = 0 \tag{9.3-5}$$

Положив $C = 1/\sqrt{4\alpha}$, упростим уравнение (9.3-5):

$$\frac{d^2T}{d\eta^2} + 2\eta \frac{dT}{d\eta} = 0 \tag{9.3-6}$$

Уравнение (9.3-6) легко решается при введении вспомогательной переменной: $y = dT/d\eta$. Результирующее распределение температуры будет иметь вид:

$$T = C_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\eta) + C_2 \tag{9.3-7}$$

или

$$\eta = x/\sqrt{4\alpha t} \tag{9.3-8}$$

и erf (z) — хорошо известная функция ошибок, определяемая как

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-s^2}\, ds \tag{9.3-9}$$

Константы C_1 и C_2 определяются из граничных условий. Граничное условие $T(0, t) = T_1$ удовлетворяется, если $C_2 = T_1$, тогда как из условий $T(x, 0) = T_0$ и $T(\infty, t) = T_0$ следует, что $T = T_0$ при $\eta \to \infty$ (это прямой результат комбинации переменных), и это дает:

$$C_1 = 2(T_0 - T_1)/\sqrt{\pi}$$

Подставив полученные значения в уравнение (9.3-7), получим:

$$\frac{T - T_1}{T_0 - T_1} = \operatorname{erf}(\eta) \tag{9.3-10}$$

* Это преобразование следует из общих методов подобных решений. Термин «подобное» предполагает, что профили переменной $T = T(x, t)$ (при различных значениях x) различаются только по масштабу. Все различные профили можно свести к одной общей кривой, изменяя масштаб вдоль оси ординат. Задачи, в которых отсутствует «характеристическая длина» обычно удается решить этим методом.

Это выражение удовлетворяет как дифференциальному уравнению, так и граничным условиям, и, следовательно, является решением задачи.

Поток тепла внутрь твердого тела можно найти, дифференцируя по x уравнение (9.3-10) и используя затем закон теплопроводности Фурье:

$$q_x = -k \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} = -k \left[\frac{T_0 - T_1}{\sqrt{\pi\alpha t}} e^{-\eta^2}\right]_{x=0} = \frac{k}{\sqrt{\pi\alpha t}} (T_1 - T_0) \tag{9.3-11}$$

Получена особая безразмерная комбинация главных переменных: расстояния, времени и коэффициента температуропроводности в уравнении (9.3-8). В результате распределение температуры оказывается функцией единственной безразмерной переменной η.

В дальнейшем будет показано, что эта комбинация главных переменных также характеризует теплопроводность при наличии фазовых переходов. Поток тепла равен бесконечности при $t = 0$, но быстро уменьшается обратно пропорционально величине $\sqrt{t}$. Поэтому спустя 10 с он составляет только 30 % от потока за 1 с, а спустя 60 с — уже только 13 % от потока за 1 с. Очевидный вывод состоит в том, что контактное плавление без удаления расплава становится неэффективным даже через сравнительно короткий интервал времени.

Пример 9.2. Полуограниченное твердое тело с переменными теплофизическими свойствами и скачкообразным изменением температуры поверхности (приближенное аналитическое решение)

Ранее было установлено, что теплофизические свойства полимеров (k, ρ, C_p) существенно зависят от температуры. Следовательно, исходное дифференциальное уравнение (9.3-1) нелинейно. Известно только несколько аналитических решений нелинейного уравнения теплопроводности, поэтому приходится применять численные методы решения (метод конечных разностей и метод конечных элементов). Тем не менее существует некоторое количество приближенных аналитических методов, включая интегральный метод Гудмана [5].

Исходное дифференциальное уравнение, полученное из уравнения (9.3-1)

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} k \frac{\partial T}{\partial x} \tag{9.3-12}$$

должно быть решено для граничных условий $T(x, 0) = T(\infty, t) = T_0$ и $T(0, t) = T_1$. Введем следующую процедуру для преобразования температуры к безразмерной форме

$$d\theta(x, t) = \rho C_p\, dT \tag{9.3-13}$$

или к интегральной форме:

$$\theta(x, t) = \int_{T_0}^{T} \rho C_p\, dT \tag{9.3-14}$$

Переменная $\theta(x, t)$ — это приращение теплосодержания в единице объема для некоторых значений x и t. Подстановка (9.3-13) в (9.3-12) дает:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \alpha(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \tag{9.3-15}$$

Проинтегрируем уравнение (9.3-15) по x от внешней поверхности ($x = 0$) до некоторой глубины $\delta(t)$, которую будем считать глубиной проникновения тепла (она будет определена позже). Глубина проникновения отражает временну́ю зависимость расстояния до поверхности, на которой количество подводимого тепла становится пренебрежимо мало:

$$\int_0^{\delta} \frac{\partial \theta}{\partial t}\, dx = \int_0^{\delta} \left[\frac{\partial}{\partial x} \alpha(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x}\right] dx \tag{9.3-16}$$

Применяя формулу Лейбница, получим для левой части уравнения (9.3-16):

$$\frac{d}{dt}\int_0^{\delta}\theta\,dx-\theta(\delta,\ t)\,\frac{d\delta}{dt}$$

Но $\theta(\delta,\ t)=0$, так как δ определено как расстояние, на которое тепло практически не проникает. Тогда правая часть уравнения (9.3-16) оказывается равной

$$-\left[\alpha\,\frac{\partial\theta}{\partial x}\right]_{x=0}$$

и уравнение (9.3-16) может быть переписано как

$$\frac{d}{dt}\int_0^{\delta}\theta\,dx=\left[-\alpha\,\frac{\partial\theta}{\partial x}\right]_{x=0} \qquad (9.3\text{-}17)$$

Преимущество преобразования Гудмана теперь очевидно: зависящие от температуры теплофизические свойства входят в проинтегрированное дифференциальное уравнение только при постоянной температуре поверхности T_1. Изменение этих свойств с температурой проявляется в граничных условиях для $\theta(x,\ t)$:

$$\theta(0,\ t)=\theta_1=\int_{T_0}^{T_1}\rho C_p\,dT \qquad (9.3\text{-}18)$$

Оба граничных условия $T(x,\ 0)=T_0$ и $T(\infty,\ t)=T_0$ учитываются допущением временной зависимости конечной глубины проникновения тепла.

Далее предположим, что «температурный профиль», который удовлетворяет граничным условиям

$$\theta(0,\ t)=\theta_1;\ \theta(x,\ \delta)=0;\ (\partial\theta/\partial x)_{x=\delta}=0$$

имеет вид:

$$\theta=\theta_1(1-x/\delta)^3 \qquad (9.3\text{-}19)$$

Подстановкой уравнения (9.3-19) в (9.3-17) получим зависимость δ от времени:

$$\delta=\sqrt{24\alpha_1 t} \qquad (9.3\text{-}20)$$

где α_1 — значение α при T_1.

Для полимера, у которого $\alpha=1\cdot10^{-7}$ м²/с, глубина проникновения через 1 с равна примерно 0,1 см, а спустя 60 с — 1 см. Из уравнения (9.3-19) получим:

$$\theta=\theta_1\left(1-\frac{x}{\sqrt{24\alpha_1 t}}\right)^3 \qquad (9.3\text{-}21)$$

Температурный профиль для любого заданного момента времени можно получить, подсчитывая θ для различных значений x $(0<x<\delta)$ и пользуясь уравнением (9.3-14) для определения соответствующих температур. Последнее, разумеется, требует данных о температурной зависимости ρC_p.

Для постоянных теплофизических свойств уравнение (9.3-21) сводится к виду:

$$\frac{T-T_0}{T_1-T_0}=\left(1-\frac{x}{\sqrt{24\alpha t}}\right)^3 \qquad (9.3\text{-}22)$$

Тепловой поток при $x=0$ равен:

$$q_x=\frac{k}{\sqrt{(8/3)\,\alpha t}}\,(T_1-T_0) \qquad (9.3\text{-}23)$$

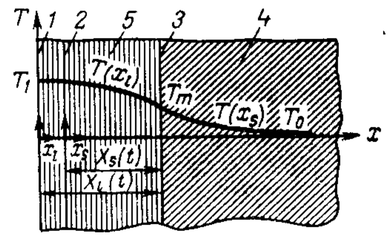


Рис. 9.4. Плавление полуограниченного твердого тела:

1 — внешняя поверхность в момент времени t; *2* — внешняя поверхность в момент $t=0$; *3* — поверхность раздела фаз (фронт плавления); *4* — твердая фаза; *5* — расплав.

Сопоставление этого результата с точным решением [уравнение (9.3-11)] показывает, что разница между двумя методами решения незначительна. Эта разница зависит от выбора пробной функции, и в данном случае результаты различаются на 8 %.

Пример 9.3. Плавление полуограниченного твердого тела с постоянными теплофизическими свойствами и скачкообразным изменением температуры поверхности — задача Стефана—Неймана

В двух предыдущих примерах рассматривалась теплопроводность в полуограниченном твердом теле с постоянными и переменными теплофизическими свойствами. В этом примере анализируется сходная задача теплопроводности, но с учетом фазового перехода.

Интерес к подобным задачам возник после ранней работы Г. Ламе и П. Клапейрона, которые в 1831 г. изучали замораживание влажных материалов, и работы Стефана, который в 1889 г. определил толщину полярного льда и решил другие сходные задачи. Поэтому задачи такого типа обычно называют «задачами Стефана». Точное решение задачи о фазовом переходе в полуограниченной среде было получено Ф. Нейманом (который работал в этом направлении даже раньше Стефана). Поэтому задачи подобного рода получили название задач Стефана—Неймана. Интерес к ним до сих пор продолжает возрастать [6, 7].

Наличие подвижной границы между фазами вносит нелинейность в граничные условия. Известно лишь несколько аналитических решений, поэтому чаще всего приходится пользоваться приближенными аналитическими или числовыми решениями.

В данном примере рассматривается классическое решение Стефана—Неймана. Пусть твердое тело имеет начальную постоянную температуру T_0. В момент времени $t=0$ температура поверхности повышается до T_1, которая выше температуры плавления T_m. Физические свойства фаз различны, но они не зависят от температуры, а изменение фазового состояния включает в себя скрытую теплоту плавления λ. Спустя некоторое время t толщина расплавленного слоя будет составлять $X_l(t)$ и в каждой фазе будет свое распределение температуры, но температура поверхности раздела фаз будет равна T_m (рис. 9.4). Тепло передается от внешней поверхности через расплав к поверхности раздела, где некоторое количество тепла затрачивается на плавление дополнительной порции твердого вещества, а остаток тепла передается дальше в твердую фазу.

На рис. 9.4 показано распределение температуры в твердой фазе как функция координаты x_s (начало координат неподвижно) и распределение температуры в расплаве как функция координаты x_l (начало координат совпадает с существующей внешней поверхностью расплава и, следовательно, медленно движется, если $\rho_s\neq\rho_l$).

Плотности расплава и твердого вещества обычно различны. Примем для обозначения твердой фазы индекс s, а для расплава индекс l. Толщина слоя расплава при плавлении будет увеличиваться, причем частично это произойдет из-за уменьшения плотности расплава по сравнению с плотностью твердой фазы. Если бы не было уменьшения плотности, то толщина слоя расплава была бы равна $x_s(t)$. Поэтому соотношение между $X_l(t)$ и $X_s(t)$ будет следующим:

$$X_l/X_s=\rho_s/\rho_l=\beta \qquad (9.3\text{-}24)$$

Исходным дифференциальным уравнением, справедливым для обеих фаз, является уравнение (9.3-2). Для расплавленной фазы оно имеет вид:

$$\frac{\partial^2 T_l}{\partial x_l^2}-\frac{1}{\alpha_l}\,\frac{\partial T_l}{\partial t}=0 \qquad (9.3\text{-}25)$$

Граничные условия:

$$T_l = (0,\ t) = T_1 \tag{9.3-26а}$$

$$T_l\,(X_l,\ t) = T_m \tag{9.3-26б}$$

Следует заметить, что координата X_l откладывается от действительной внешней поверхности расплава, которая, если $\rho_l \neq \rho_s$, медленно движется во время плавления. Для твердой фазы исходное дифференциальное уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial x_s^2} - \frac{1}{\alpha_s}\frac{\partial T_s}{\partial t} = 0 \tag{9.3-27}$$

Граничные условия:

$$T_s\,(X_s,\ t) = T_m \tag{9.3-28а}$$

$$T_s\,(\infty,\ t) = T_0 \tag{9.3-28б}$$

Координата X_s откладывается от исходной внешней поверхности, существовавшей в начале процесса плавления и не меняющей своего положения. В дополнение к записанным граничным условиям можно записать тепловой баланс для поверхности раздела (условие Стефана):

$$k_l\left(\frac{\partial T_l}{\partial x_l}\right)_{x_l=X_l} - k_s\left(\frac{\partial T_s}{\partial x_s}\right)_{x_s=X_s} = \lambda\rho_l\frac{dX_l}{dt} = \lambda\rho_s\frac{dX_s}{dt} \tag{9.3-29}$$

Левая часть этого уравнения представляет собой разность потоков тепла к поверхности и от поверхности, правая часть — скорость плавления на единицу поверхности.

Предположим, что температурный профиль в каждой фазе имеет форму температурного профиля, полученного в Примере 9.1 для полубесконечного твердого тела со скачкообразным изменением температуры поверхности. Тогда получим следующие температурные профили для расплава и твердой фазы соответственно:

$$T_l = T_1 + A\,\mathrm{erf}\left(\frac{x_l}{2\sqrt{\alpha_l t}}\right) \tag{9.3-30}$$

$$T_s = T_0 + B\,\mathrm{erfc}\left(\frac{x_s}{2\sqrt{\alpha_s t}}\right) \tag{9.3-31}$$

Они удовлетворяют граничным условиям (9.3-26а) и (9.3-28б). В уравнениях (9.3-30) и (9.3-31) $\mathrm{erfc}\,(s) = 1 - \mathrm{erf}\,(s)$. Оба уравнения должны соответствовать граничному условию, которое определяет равенство температуры поверхности раздела температуре плавления:

$$T_m = T_1 + A\,\mathrm{erf}\left(\frac{X_l}{2\sqrt{\alpha_l t}}\right) \tag{9.3-32}$$

$$T_m = T_0 + B\,\mathrm{erfc}\left(\frac{X_s}{2\sqrt{\alpha_s t}}\right) \tag{9.3-33}$$

Уравнения (9.3-32) и (9.3-33) должны быть справедливы для любого значения времени t. Это возможно только тогда, когда величины X_l и X_s пропорциональны корню квадратному из значения времени. Поэтому можно написать:

$$X_s = K\sqrt{t} \tag{9.3-34}$$

С учетом уравнения (9.3-24):

$$X_l = \beta K\sqrt{t} \tag{9.3-35}$$

где K — неизвестная константа.

Из уравнений (9.3-34) и (9.3-35) можно сделать вывод (даже не имея полного решения) о том, что толщина слоя расплава растет со скоростью, пропорциональной корню квадратному из времени.

Интересно отметить сходство между глубиной проникновения тепла, значение которой было получено в предыдущих примерах, и расположением поверхности раздела фаз. Это сходство наводит на мысль о применимости метода получения приближенного решения к задаче с фазовым переходом.

Константа K может быть оценена подстановкой уравнений (9.3-30) и (9.3-31) в (9.3-29). Определив константы A и B из граничных условий (9.3-26) и (9.3-28) и условий (9.3-34) и (9.3-35), получим выражение

$$\frac{(T_m - T_1)\,k_l e^{-K^2\beta^2/4\alpha_l}}{\sqrt{\pi\alpha_l}\,\mathrm{erf}\,(K\beta/2\sqrt{\alpha_l})} - \frac{(T_0 - T_m)\,k_s e^{-K^2/4\alpha_s}}{\sqrt{\pi\alpha_s}\,\mathrm{erfc}\,(K/2\sqrt{\alpha_s})} = \lambda\rho_l = \frac{K\beta}{2} \tag{9.3-36}$$

Корень этого трансцендентного уравнения и есть K, а его значение зависит от свойств обеих фаз. Табулированное решение уравнения (9.3-36) для $\beta = 1$ с точностью до четвертого знака было получено Черчилем и Эвансом [8]. Температурные профили в двух фазах получены из уравнений (9.3-30) и (9.3-31) с помощью (9.3-32) и (9.3-33):

$$\frac{T_l - T_m}{T_1 - T_m} = 1 - \frac{\mathrm{erf}\,[x_l/(2\sqrt{\alpha_l t})]}{\mathrm{erf}\,[K\beta/(2\sqrt{\alpha_l})]} \tag{9.3-37}$$

$$\frac{T_s - T_m}{T_0 - T_m} = 1 - \frac{\mathrm{erfc}\,[x_s/(2\sqrt{\alpha_s t})]}{\mathrm{erfc}\,[K/(2\sqrt{\alpha_s})]} \tag{9.3-38}$$

Уравнения (9.3-37) и (9.3-38) удовлетворяют дифференциальному уравнению, граничным и начальным условиям. Поэтому они представляют собой точное решение задачи. Полученное решение не учитывает конвективный теплоперенос, возникающий вследствие расширения расплава, вызванного уменьшением плотности.

Количество расплава, образующееся в единицу времени на единичной площади поверхности раздела (скорость плавления) в зависимости от времени, можно определить из уравнения (9.3-35):

$$w_A = \rho_l\frac{dX_l}{dt} = \frac{\rho_s K}{2\sqrt{t}} \tag{9.3-39}$$

Еще раз отметим сходство методов решения задач нестационарной теплопроводности при постоянных теплофизических свойствах с методами решения, применяемыми для задач с переменными теплофизическими свойствами и фазовым переходом. Ясно, что скорость плавления снижается со временем, а толщина слоя расплава, который, по существу, играет роль теплового экрана, увеличивается. Этот результат лишний раз подчеркивает преимущества, которые имеет метод плавления с принудительным удалением слоя расплава. Средняя скорость плавления равна:

$$\bar{w}_A = \frac{1}{t}\int_0^t \frac{\rho_s K}{2\sqrt{t}}\,dt = \frac{\rho_s K}{\sqrt{t}} \tag{9.3-40}$$

В рассмотренных примерах решались задачи теплопроводности в полуограниченных телах с разными допущениями относительно теплофизических свойств твердого тела. Хотя решения, которые получены в этих примерах, являются весьма полезными приближениями и ими следует пользоваться при анализе проблемы теплопроводности, во многих реальных случаях плавления и отверждения полимеров положение осложняется тем, что одновременно имеют место как фазовые переходы, так и температурная зависимость теплофизических свойств. В подобных случаях приходится обращаться к численным методам, в частности к методу конечных разностей, рассмотренному в следующем разделе. Дополнительные преимущества численных методов заключаются в том, что они могут применяться при сложной геометрии и различных граничных условиях. Тем не менее многочисленные аналитические решения задач теплопроводности при различных конфигурациях теплового потока и разных граничных условиях вошли в классические труды [9, 10], и хотя большинство решений получено для постоянных теплофизических характеристик, они очень полезны для анализа процессов переработки полимеров. Обзор этих решений и математических приемов, с помощью которых они были получены, выходит за рамки дан-

ной работы. Ниже приведено несколько хорошо известных и широко применяемых решений (физические свойства — постоянные). Для тел различной геометрии дается распределение температуры и указываются начальные и граничные условия:

Полуограниченное твердое тело

$$\frac{T-T_1}{T_0-T_1}=\operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4\alpha t}}\right)$$

$$T(x,\ 0)=T_0;\ T(0,\ t)=T_1;\ T(\infty,\ t)=T_0$$

$$T-T_0=\frac{q_0}{k}\sqrt{4\alpha t}\ \operatorname{ierfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4\alpha t}}\right)$$

$$T(x,\ 0)=T_0;\ T(\infty,\ t)=T_0;\ -k\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0}=q_0$$

Плоская пластина

$$\frac{T_1-T}{T_1-T_0}=2\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi}e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\pi^2(\alpha t/b^2)}\cos\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\frac{x}{b}\right]$$

$$T(x,\ 0)=T_0;\ T(\pm b,\ t)=T_1$$

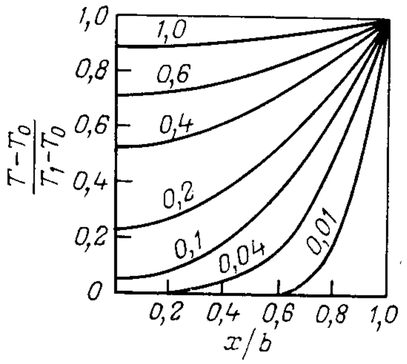
$$\frac{T_1-T}{T_1-T_0}=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2\left(\frac{hb}{k}\right)\cos\beta_n\left(\frac{x}{b}\right)}{\left[\beta_n^2+\frac{hb}{k}+\left(\frac{hb}{k}\right)^2\right]\cos\beta_n}e^{-\beta_n^2\alpha t/b^2};\ \beta_n\operatorname{tg}\beta_n=hb/k$$

$$T(x,\ 0)=T_0;\quad -\frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_{x=-b}=\frac{h}{k}[T_1-T(-b)];\quad -\frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_{x=b}=\frac{h}{k}[T(b)-T_1]$$

Цилиндр

$$\frac{T_1-T}{T_1-T_0}=\frac{2}{R}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_0(rc_n)}{c_nJ_1(Rc_n)}e^{-\alpha c_n^2t};\ J_0(Rc_n)=0$$

$$T(r,\ 0)=T_0;\ T(R,\ t)=T_1$$



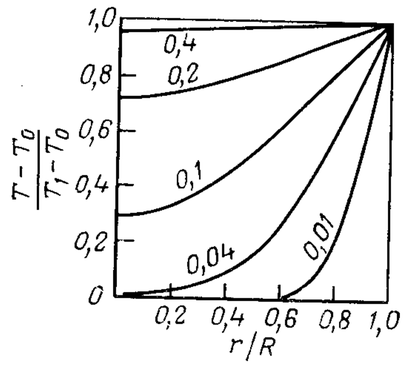
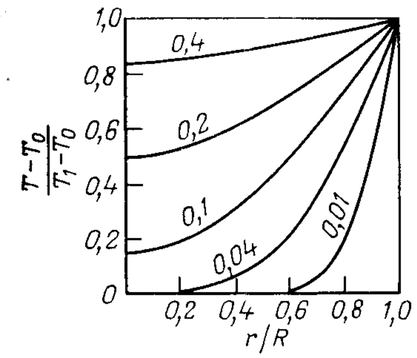


Рис. 9.5. Температурные профили при нестационарном режиме теплопроводности в полуограниченных плоских пластинах:
$T(x,\ 0)=T_0;\ T(\pm b,\ t)=T_1$. Числа у кривых — значения параметра $\alpha t/b^2$.

Рис. 9.6. Температурные профили при нестационарном режиме теплопроводности в неограниченном цилиндре:
$T(r,\ 0)=T_0,\ T(R,\ t)=T_1$. Числа у кривых — значения параметра $\alpha t/R^2$.



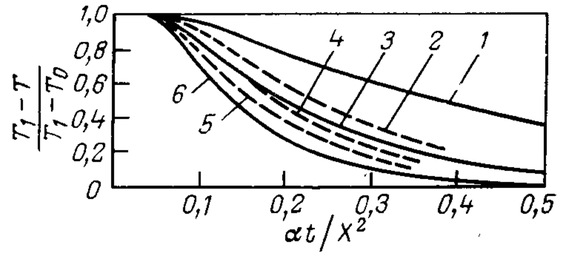


Рис. 9.7. Температурные профили при нестационарном режиме теплопроводности в сфере:
$T(r,\ 0)=T_0;\ T(R,\ t)=T_1$. Числа у кривых — значения параметра $\alpha t/R^2$.

Рис. 9.8. Температура в центре тел разной формы в сравниваемое время:
1 — неограниченная пластина; *2* — квадратный стержень; *3* — неограниченный цилиндр; *4* — куб; *5* — цилиндр с $L=D$; *6* — сфера.

$$\frac{T_1-T}{T_0-T_1}=\frac{2}{R}\sum_{n=1}^{\infty}\exp\left(-\alpha\beta_n^2t\right)\frac{\frac{h}{k}J_0(r\beta_n)}{\left[\left(\frac{h}{k}\right)^2+\beta_n^2\right]J_0(R\beta_n)};$$

$$\beta_nJ_0(R\beta_n)+\frac{h}{k}J_0(R\beta_n)=0$$

$$T(r,\ 0)=T_0;\ -k\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)\bigg|_{r=R}=h[T(R)-T_1]$$

Сфера

$$\frac{T_1-T}{T_1-T_0}=\frac{2R}{\pi R}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\sin\frac{n\pi r}{R}e^{-\alpha n^2\pi^2t/R^2}$$

$$T(r,\ 0)=T_0;\ T(R,\ t)=T_1$$

$$\frac{T-T_1}{T_0-T_1}=\frac{2\frac{h}{k}}{r}\sum_{n=1}^{\infty}\exp\left(-\alpha\beta_n^2t\right)\frac{R^2\beta_n^2+\left(R\frac{h}{k}-1\right)^2}{\beta_n^2\left[R^2\beta_n^2+R\frac{h}{k}\left(R\frac{h}{k}-1\right)\right]}\times$$

$$\times\sin(R\beta_n)\sin(r\beta_n);\ R\beta_n\operatorname{ctg}(R\beta_n)+R\frac{h}{k}-1=0$$

$$T(r,\ 0)=T_0;\ -k\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)\bigg|_{r=R}=h[T(R)-T_1]$$

На рис. 9.5—9.8 показаны температурные профили при нестационарном режиме теплопроводности в телах простой геометрии. На рис. 9.8 X — толщина, размер грани или диаметр; T_0 — начальная температура; при $t=t_0$ температура внешней поверхности повышается до T_1.

9.4. Отверждение или плавление листа из полимера (числовое решение методом конечных разностей)

В методе конечных разностей (МКР) дифференциальное уравнение заменяется аппроксимирующими конечными разностями, а область, в которой отыскивается решение, покрывается сеткой дискрет-

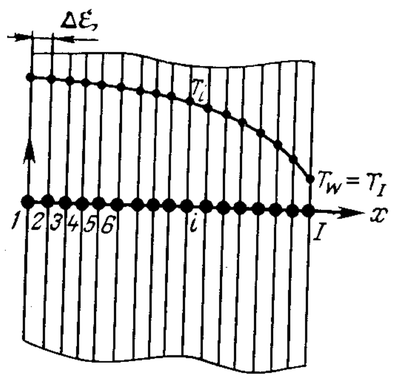


Рис. 9.9. Расположение узловых точек при решении одномерной задачи теплопроводности.

ных точек. В результате задача отыскания решения сводится к задаче решения системы алгебраических уравнений. Одновременное решение этих уравнений дает числовые значения зависимой переменной (т. е. температуры) для поля дискретных точек. Получение только числовых значений для выбранных точек, хотя и более достоверное по сравнению с непрерывной функцией, является главным неудобством МКР. При такой технике решения предполагается использование большого числа довольно простых вычислений, поэтому для этой цели наиболее подходят ЭВМ. Действительно, значительные успехи в области вычислительной техники привели также и к широкому применению метода конечных разностей.

МКР применяется для решения одномерных и многомерных задач теплопроводности как при стационарных, так и при нестационарных режимах. Не излагая математических основ этого метода [10—13], рассмотрим подробно решение задачи отверждения листа.

Пусть расплавленный полимер с начальной температурой T_0 помещен между двумя бесконечными пластинами, расстояние между которыми $2b$, а температура каждой пластины ниже температуры отверждения (или ниже T_g для аморфных полимеров и равна T_1). Исходное дифференциальное уравнение (9.3-1) для одномерного случая сводится к виду:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k \frac{\partial T}{\partial x}\right) \qquad (9.4\text{-}1)$$

где для краткости C_p записано как C. Начальные и граничные условия (система координат определена на рис. 9.9) будут следующими:

$$T(x, 0) = T_0 \qquad (9.4\text{-}2а) \qquad \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = 0 \qquad (9.4\text{-}2б)$$

$$T(b, t) = T_1 \qquad (9.4\text{-}2в)$$

Следуя Дусинберру [13], применим уравнение (9.4-1) как к твердой, так и к жидкой фазам. Пусть теплофизические свойства k, ρ и C_p являются функциями температуры. Внутри области отверждения значение скрытой теплоты отверждения λ можно включить в удельную теплоемкость:

$$C = C_p = \frac{\lambda}{\Delta T_m} \qquad (9.4\text{-}3)$$

где ΔT_m соответствует области отверждения.

Этот способ представления данных будет приводить для кристаллических полимеров к весьма резкому изменению C_p в области ΔT_m. Для аморфных полимеров, для которых не существует теплоты плавления, как это было показано в гл. 5, C_p изменяется непрерывно,

без резких изменений в зависимости от температуры. Толщина твердого слоя как функция времени будет увеличиваться от стенки внутрь расплава к точке, где $T_m = T_m + 0{,}5\,\Delta T_m$.

Запишем уравнения (9.4-1) и (9.4-2) в безразмерной форме, введя следующие безразмерные переменные:

$$\theta = \frac{T - T_1}{T_0 - T_1} \qquad (9.4\text{-}4)$$

$$\xi = x/b \qquad (9.4\text{-}5) \qquad \tau = \alpha_0 t/b^2 \qquad (9.4\text{-}6)$$

$$k' = k/k_0;\ \rho' = \rho/\rho_0;\ C' = C/C_0;\ \alpha' = \alpha/\alpha_0 \qquad (9.4\text{-}7)$$

где k_0, ρ_0, C_0 и α_0 — теплофизические свойства при $T = T_0$.

Результирующие уравнения будут иметь вид:

$$\rho' C' \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi}\left(k' \frac{\partial \theta}{\partial \xi}\right) \qquad (9.4\text{-}8)$$

$$\theta(\xi, 0) = 1 \qquad (9.4\text{-}9а) \qquad \frac{\partial \theta}{\partial \xi}(0, \tau) = 0 \qquad (9.4\text{-}9б) \qquad \theta(1, \tau) = 0 \qquad (9.4\text{-}9в)$$

Для перехода к конечно-разностной формулировке заменим непрерывное пространство набором узловых точек i, как показано на рис. 9.9, с $i = 1$ на осевой линии в начале координат и $i = I$ на стенке ($\xi = 1$). Расстояние между узлами обозначим $\Delta\xi$. Прежде чем продолжить формулирование задачи для решения методом конечных разностей, рассмотрим применение этого метода для сходной задачи, но без фазового перехода и с неизменными теплофизическими свойствами. Для этого случая уравнение (9.4-8) сводится к виду:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} \qquad (9.4\text{-}10)$$

Первый шаг к применению МКР состоит в замене производных разностями. Это может быть сделано или методами физической аппроксимации (путем составления теплового баланса для небольшого элемента пространства вокруг узловой точки), или математически. Используя последний подход, разложим в ряд Тейлора непрерывную функцию $T(x)$ в окрестностях точки $x_i + \Delta x/2$ (Δx — пространственное приращение от координаты x_i, где температура равна T_i, до x_{i+1}, где температура равна T_{i+1}):

$$T_{i+1} = T_{i+1/2} + \left.\frac{dT}{dx}\right|_{i+1/2} \frac{\Delta x}{2} + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2T}{dx^2}\right|_{i+1/2} \left(\frac{\Delta x}{2}\right)^2 + Q\left[(\Delta x)^3\right] + \cdots \qquad (9.4\text{-}11)$$

Член $Q[(\Delta x)^3]$ объединяет оставшиеся члены порядка $(\Delta x)^3$. Температура в точке x_i может быть легко определена из выражения:

$$T_i = T_{i+1/2} - \left.\frac{dT}{dx}\right|_{i+1/2} \frac{\Delta x}{2} + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2T}{dx^2}\right|_{i+1/2} \left(\frac{\Delta x}{2}\right)^2 - Q\left[(\Delta x)^3\right] + \cdots \qquad (9.4\text{-}12)$$

Вычитая уравнение (9.4-12) из (9.4-11), получим:

$$T_{i+1} - T_i = \left.\frac{dT}{dx}\right|_{i+1/2} \Delta x + Q\left[(\Delta x)^3\right] \qquad (9.4\text{-}13)$$

или

$$\left.\frac{dT}{dx}\right|_{i+1/2} = \frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta x} + Q\,[(\Delta x)^3] \tag{9.4-14}$$

Аналогично вторая производная от $T(x)$ может быть получена разложением этой функции в окрестности x_i и сохранением T_{i+1} и T_{i-1}:

$$T_{i+1} = T_i + \left.\frac{dT}{dx}\right|_i \Delta x + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2T}{dx^2}\right|_i (\Delta x)^2 + \frac{1}{6}\left.\frac{d^3T}{dx^3}\right|_i (\Delta x)^3 + Q\,[(\Delta x)^4] \tag{9.4-15}$$

$$T_{i-1} = T_i - \left.\frac{dT}{dx}\right|_i \Delta x + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2T}{dx^2}\right|_i (\Delta x)^2 - \frac{1}{6}\left.\frac{d^3T}{dx^3}\right|_i (\Delta x)^3 + Q\,[(\Delta x)^4] \tag{9.4-16}$$

Складывая уравнения (9.4-15) и (9.4-16), получим требуемое выражение для второй производной:

$$\left.\frac{d^2T}{dx^2}\right|_i = \frac{T_{i-1} - 2T_i + T_{i+1}}{(\Delta x)^2} + Q\,[(\Delta x)^4] \tag{9.4-17}$$

Перепишем правую часть уравнения (9.4-10), вводя обозначения конечных разностей с помощью уравнения (9.4-17) и опуская член $Q\,[(\Delta x)^4]$:

$$\frac{d\theta_i}{d\tau} = \frac{\theta_{i-1} - 2\theta_i + \theta_{i+1}}{(\Delta\xi)^2} \tag{9.4-18}$$

Это дифференциальное уравнение с обычными производными применимо ко всем внутренним узлам ($1 < i < I$). Таким образом, дифференциальное уравнение в частных производных преобразовано в систему дифференциальных уравнений в обыкновенных производных. Граничные условия автоматически учтены при записи членов уравнения (9.4-18), для которых $i = 1$ и $i = I - 1$. При этом необходимо знать θ_0, которое из граничного условия (9.4-9б) равно θ_2. Следовательно, получим:

$$\frac{d\theta_1}{d\tau} = \frac{1}{(\Delta\xi)^2}(2\theta_2 - 2\theta_1) \tag{9.4-19}$$

Но из граничного условия (9.4-9в) $\theta_I = 0$, значит

$$\frac{d\theta_{I-1}}{d\tau} = \frac{1}{(\Delta\xi)^2}(\theta_{I-2} - 2\theta_{I-1}) \tag{9.4-20}$$

Поэтому имеем $I - 1$ дифференциальных уравнений для $I - 1$ значений неизвестной температуры в узлах.

Так как точное аналитическое решение большого числа обыкновенных дифференциальных уравнений, даже если они линейны, представляет значительные трудности и едва ли возможно, если уравнения нелинейны, то должны быть использованы приближенные методы решения. Метод конечных разностей позволяет решить эту задачу. Решение задачи нестационарного режима теплопередачи — это, по существу, выбор начальных значений температуры. Иначе говоря, если известна температура θ_i в некотором узле i для момента времени τ, то определяется температура θ_i^* того же узла i, но для времени $\tau + \Delta\tau$, где $\Delta\tau$ — произвольно принятое приращение времени. Простейший путь оценить температуру для времени $\tau + \Delta\tau$ состоит в подсчете производной температуры по времени к моменту τ и экстраполяции последующего изменения во времени:

$$\theta_i^* = \theta_i + \left(\frac{d\theta_i}{d\tau}\right)\Delta\tau \tag{9.4-21}$$

Подстановкой уравнения (9.4-21) в (9.4-18) и (9.4-20) получим следующий набор алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned}
\theta_1^* &= \theta_1 + \frac{\Delta\tau}{(\Delta\xi)^2}[2\theta_2 - 2\theta_1] \\
\theta_2^* &= \theta_2 + \frac{\Delta\tau}{(\Delta\xi)^2}[\theta_1 - 2\theta_2 + \theta_3] \\
&\vdots \\
\theta_{I-1}^* &= \theta_{I-1} + \frac{\Delta\tau}{(\Delta\xi)^2}[\theta_{I-2} - 2\theta_{I-1}]
\end{aligned} \tag{9.4-22}$$

Эти уравнения для удобства записи могут быть переписаны в матричной форме:

$$\mathbf{A}\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}^* \tag{9.4-23}$$

здесь $\mathbf{A}$ — матрица коэффициентов, $\boldsymbol{\theta}$ — вектор-столбец матрицы известных температур, а $\boldsymbol{\theta}^*$ — вектор-столбец матрицы искомых температур, определяемых соответственно как

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1-2p & 2p & & & \\ p & (1-2p) & p & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & p & (1-2p) \end{pmatrix} \tag{9.4-24}$$

где

$$p = \frac{\Delta\tau}{(\Delta\xi)^2} = \frac{\alpha_0\,\Delta t}{(\Delta x)^2} \tag{9.4-25}$$

Выражения для $\boldsymbol{\theta}$ и $\boldsymbol{\theta}^*$ имеют вид:

$$\boldsymbol{\theta} = \begin{pmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \vdots \\ \theta_{I-1} \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\theta}^* = \begin{pmatrix} \theta_1^* \\ \theta_2^* \\ \vdots \\ \theta_{I-1}^* \end{pmatrix} \tag{9.4-26}$$

Матрицу $\mathbf{A}$ называют тридиагональной матрицей, потому что ненулевыми компонентами являются только три компоненты вдоль главной диагонали. Вектор-столбец матрицы «новых» температур для времени $\tau + \Delta\tau$ есть произведение тридиагональной матрицы $\mathbf{A}$ на вектор-столбец матрицы «старых» (известных) температур для времени τ. По правилам умножения матрицы на вектор получим следующий набор алгебраических уравнений:

$$(1-2p)\,\theta_1 + 2p\theta_2 = \theta_1^*$$

$$p\theta_1 + (1-2p)\,\theta_2 + p\theta_3 = \theta_2^*$$

$$p\theta_2 + (1-2p)\,\theta_3 + p\theta_4 = \theta_3^*$$
$$\vdots \qquad (9.4\text{-}27)$$
$$p\theta_{I-2} + (1-2p)\,\theta_{I-1} = \theta_{I-1}^*$$

Уравнения (9.4-27) эквивалентны уравнениям (9.4-22).

Тридиагональная матрица **A** в левой части уравнения (9.4-23) определена, если выбраны приращение $\Delta\xi$ вдоль оси x и приращение времени $\Delta\tau$. Начальное значение вектора-столбца матрицы $\boldsymbol{\theta}$ известно из начального условия [уравнение (9.4-9а)]: $\theta_{i=1} = 1$. Следовательно, решая систему алгебраических уравнений, получим температуру $\boldsymbol{\theta}^*$ через промежуток времени $\Delta\tau$. Затем надо повторить процедуру, заменив $\boldsymbol{\theta}$ в уравнении (9.4-23) на предварительно полученное $\boldsymbol{\theta}^*$ и вычислить новое $\boldsymbol{\theta}^*$ для времени $2\,\Delta\tau$ и т. д. Эта вычислительная процедура носит название метода Эйлера, и ее называют явной.

Таким образом, оказывается, что решение уравнения в частных производных получают путем повторных решений системы алгебраических уравнений.

В методе Эйлера θ_i^* при $\tau + \Delta\tau$ получают из θ_i при τ путем экстраполяции производной по времени. Использование главного значения производной по времени между τ и $\tau + \Delta\tau$, т. е. «центральной» производной, могло бы дать бóльшую точность. Это сделано в методе Кранка—Никольсона [14]. Так, можно записать:

$$\theta_i^* = \theta_i + \frac{1}{2}\left[\frac{d\theta_i}{d\tau} + \frac{d\theta_i^*}{d\tau}\right]\Delta\tau \qquad (9.4\text{-}28)$$

Подставляя (9.4-18) в (9.4-20) и (9.4-28) и выполняя некоторые преобразования, получим систему алгебраических уравнений:

$$\mathbf{B}\boldsymbol{\theta} = \mathbf{C}\boldsymbol{\theta}^* \qquad (9.4\text{-}29)$$

Здесь **B** и **C** — две тридиагональные матрицы коэффициентов, определяемые соответственно как

$$\mathbf{B} = \begin{Bmatrix} 1-p & p & & & \\ \frac{p}{2} & (1-p) & \frac{p}{2} & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & & \frac{p}{2} & 1-p \end{Bmatrix} \qquad (9.4\text{-}30)$$

$$\mathbf{C} = \begin{Bmatrix} 1+p & -p & & & \\ -\frac{p}{2} & (1+p) & -\frac{p}{2} & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & & -\frac{p}{2} & 1+p \end{Bmatrix} \qquad (9.4\text{-}31)$$

Использование этого метода не дает явного выражения для θ_i^*, поэтому необходимо, чтобы тридиагональная система алгебраических уравнений разрешалась одновременно. Хотя вычисление по

неявному методу Кранка—Никольсона более сложно, им можно пользоваться при шагах больших размеров, так как он обладает бóльшей устойчивостью при расчетах по сравнению с явным методом Эйлера. В дополнение к этим методам имеется неявный метод обратной прогонки О′ Бриена [15], в котором используется запаздывающая производная по времени, и поэтому этот метод устойчив при всех условиях.

Необходимо, чтобы значения $\Delta\xi$ и $\Delta\tau$ были выбраны так, чтобы избежать нарушения второго закона термодинамики [4а]. Подобные нарушения приведут к нестабильности. Явный метод может дать нестабильные колебания, а метод Кранка—Никольсона — устойчивые колебания. Существует критическое значение p, вне которого нестабильность зависит от общего числа узловых точек. Расчет по методу Эйлера при одной узловой точке устойчив (т. е. сходится), если $p < 0{,}5$; получает устойчивые колебания, если $0{,}5 < p < 1$, и сопровождается неустойчивыми колебаниями при $p > 1$. Метод Кранка—Никольсона дает устойчивую сходимость для $p < 1$ и устойчивые колебания выше этого значения. При возрастании числа узлов граничное значение p для устойчивости метода Эйлера должно быть уменьшено. Поэтому для двух узловых точек оно равно 0,586 вместо 1 и для бесконечного числа узлов соответствует 0,5. Исходное значение p перед началом устойчивых колебаний при использовании метода Кранка—Никольсона должно быть соответственно уменьшено с увеличением числа узловых точек.

Точность расчетов по методу Кранка—Никольсона больше, чем при использовании явного или чисто неявного методов, за исключением, конечно, случая, когда выбираются большие интервалы времени (большое значение p), при которых только чисто неявный метод является устойчивым.

Прежде чем вернемся к примеру, рассмотрим результаты числового решения уравнений (9.4-23) и (9.4-29). Примем $I = 5$, $p = 0{,}25$. Уравнение (9.4-23) после подстановки первого приращения по времени будет иметь вид:

$$\begin{pmatrix} \theta_1^* \\ \theta_2^* \\ \theta_3^* \\ \theta_4^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0{,}5 & 0{,}5 & 0 & 0 \\ 0{,}25 & 0{,}5 & 0{,}25 & 0 \\ 0 & 0{,}25 & 0{,}5 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0{,}25 & 0{,}5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} =$$
$$= \begin{pmatrix} (0{,}5\times1) + (0{,}5\times1) \\ (0{,}25\times1) + (0{,}5\times1) + (0{,}25\times1) \\ (0{,}25\times1) + (0{,}5\times1) + (0{,}25\times1) \\ (0{,}25\times1) + (0{,}5\times1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0{,}75 \end{pmatrix}$$

Здесь $\theta_5^* = 0$, как это и следует из граничных условий.

Интервал времени для выбранного $p = 0{,}25$ вычисляется из уравнения (9.4-25):

$$\Delta t = b^2\frac{\Delta\tau}{\alpha_0} = p\,(\Delta\xi)^2\frac{b^2}{\alpha_0} = (0{,}25)\,(0{,}25)^2\frac{b^2}{\alpha_0} = 0{,}0125\,\frac{b^2}{\alpha_0}$$

При следующем приращении времени вектор-столбец матрицы θ оказывается равным

$$\theta = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 0{,}75 \end{pmatrix}$$

Новый вектор-столбец матрицы θ^* может быть вычислен. Следовательно, процедура вычисления имеет продолжение и даже для больших значений I может быть быстро реализована на ЭВМ.

Метод Кранка—Никольсона более сложен. Для тех же числовых значений получим следующее семейство алгебраических уравнений:

$$\begin{pmatrix} 0{,}75 & 0{,}25 & 0 & 0 \\ 0{,}125 & 0{,}75 & 0{,}125 & 0 \\ 0 & 0{,}125 & 0{,}75 & 0{,}125 \\ 0 & 0 & 0{,}125 & 0{,}75 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} 1{,}25 & -0{,}25 & 0 & 0 \\ -0{,}125 & 1{,}25 & -0{,}125 & 0 \\ 0 & -0{,}125 & 1{,}25 & -0{,}25 \\ 0 & 0 & -0{,}125 & 1{,}25 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \theta_1^* \\ \theta_2^* \\ \theta_3^* \\ \theta_4^* \end{pmatrix}$$

После умножения матрицы на вектор получим уравнения, которые требуют совместного решения:

$$\begin{aligned} 1{,}25\theta_1^* - 0{,}25\theta_2^* &= 1 \\ -0{,}125\theta_1^* + 1{,}25\theta_2^* - 0{,}125\theta_3^* &= 1 \\ -0{,}125\theta_2^* + 1{,}25\theta_3^* - 0{,}125\theta_4^* &= 1 \\ -0{,}125\theta_3^* + 1{,}25\theta_4^* &= 0{,}875 \end{aligned}$$

Имеется много методов совместного решения алгебраических уравнений. Одним из обычных методов является метод гауссовых исключений, при котором исключаются все члены, расположенные ниже главной диагонали. В данном случае первое уравнение умножается на 0,1 и складывается со вторым, в связи с чем из полученного уравнения исключается член θ_1^*. Продолжая подобную процедуру, получим в результате набор следующих уравнений:

$$\begin{aligned} 1{,}25\theta_1^* - 0{,}25\theta_2^* &= 1 \\ 1{,}225\theta_2^* - 0{,}125\theta_3^* &= 1{,}1 \\ 1{,}237\theta_3^* - 0{,}125\theta_4^* &= 1{,}11224 \\ 1{,}237\theta_4^* &= 0{,}98739 \end{aligned}$$

Эта процедура привела к сокращению числа неизвестных переменных до двух в каждом уравнении, за исключением последнего, в котором сохранилась одна неизвестная. Следовательно, начиная

с θ_4^*, можно таким образом найти все переменные. Результат имеет вид:

$$\theta^* = \begin{pmatrix} 0{,}9996 \\ 0{,}9979 \\ 0{,}9798 \\ 0{,}7982 \end{pmatrix}$$

Как и прежде, результирующий вектор θ^* становится исходным вектором θ в последующей итерации. Ясно, что этот метод дает точный результат, но требует больших вычислений.

В дополнение к гауссову методу исключения имеются и другие прямые методы, такие, как правило Крамера и метод обращения матрицы. Эти вычислительные схемы дают результат решения только после конечного числа шагов. Если число уравнений велико, становятся более эффективными непрямые или итеративные методы решения, такие, как итерационный метод Гаусса—Зайделя и метод релаксации [16].

Возвращаясь к исходной задаче с переменными теплофизическими свойствами, используем для решения метод Кранка—Никольсона.

Правая часть уравнения (9.4-8) может быть переписана как

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\left(k' \frac{\partial \theta}{\partial \xi}\right) = \frac{\partial k'}{\partial \xi}\frac{\partial \theta}{\partial \xi} + k' \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} \qquad (9.4\text{-}32)$$

В терминах метода конечных разностей она примет вид:

$$\left(\frac{k'_{i+1} - k'_i}{\Delta \xi}\right)\left(\frac{\theta_{i+1} - \theta_i}{\Delta \xi}\right) + k'_i \left[\frac{\theta_{i-1} - 2\theta_i + \theta_{i+1}}{(\Delta \xi)^2}\right] \qquad (9.4\text{-}33)$$

Подставим преобразованное таким образом уравнение (9.4-8), в котором правая часть заменена выражением (9.4-33), в уравнение (9.4-28) для времени τ и $\tau + \Delta\tau$ и получим:

$$\mathbf{B'\theta} = \mathbf{C'\theta^*} \qquad (9.4\text{-}34)$$

Матрицы $\mathbf{B'}$ и $\mathbf{C'}$ соответственно равны:

$$\mathbf{B'} = \begin{Bmatrix} \left[\frac{1}{\alpha'_1} - \left(\frac{k'_2 - k'_1}{k'_1}\right)\frac{p}{2} - p\right] & \left[\left(\frac{k'_2 - k'_1}{k'_1}\right)\frac{p}{2} + p\right] & & \\ \frac{p}{2} & \left[\frac{1}{\alpha'_2} - \left(\frac{k'_3 - k'_2}{k'_2}\right)\frac{p}{2} - p\right] & \left[\left(\frac{k'_3 - k'_2}{k'_2}\right)\frac{p}{2} + \frac{p}{2}\right] & \\ & \frac{p}{2} & \left[\frac{1}{\alpha'_{I-1}} - \left(\frac{k'_I - k'_{I-1}}{k'_{I-1}}\right)\frac{p}{2} - p\right] & \end{Bmatrix} \qquad (9.4\text{-}35)$$

$$\mathbf{C'} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{\alpha'_1} + \left(\frac{k'_2 - k'_1}{k'_1}\right)\frac{p}{2} + p\right] & -\left[\left(\frac{k'_2 - k'_1}{k'_1}\right)\frac{p}{2} + p\right] & & \\ -\frac{p}{2} & \left[\frac{1}{\alpha'_2} + \left(\frac{k'_3 - k'_2}{k'_2}\right)\frac{p}{2} + p\right] & -\left[\left(\frac{k'_3 - k'_2}{k'_2}\right)\frac{p}{2} + \frac{p}{2}\right] & \\ & -\frac{p}{2} & \left[\frac{1}{\alpha'_{I-1}} + \left(\frac{k'_I - k'_{I-1}}{k'_{I-1}}\right)\frac{p}{2} + p\right] & \end{Bmatrix} \qquad (9.4\text{-}36)$$

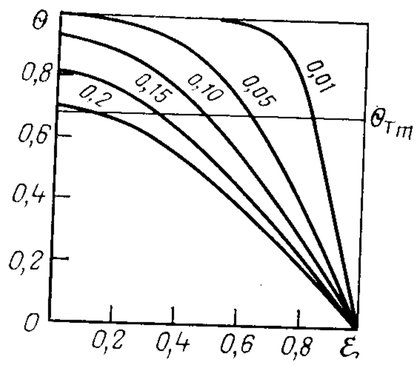


Рис. 9.10. Температурные профили при отверждении ПЭВП в литьевой пресс-форме. Числа у кривых — значения параметра τ.

Здесь α_i' и k_i' рассчитываются в соответствии с числовыми значениями температуры в узлах i в момент времени τ. Решение уравнения (9.4-34) не содержит принципиальных трудностей, оно решается так же, как и уравнение (9.4-29). Ясно, что для постоянных теплофизических свойств $\alpha_i' = 1$ и $k_i' = 1$. Следовательно, матрицы $\mathbf{B}'$ и $\mathbf{C}'$ в уравнениях (9.4-35) и (9.4-36) сводятся к матрицам $\mathbf{B}$ и $\mathbf{C}$ в уравнениях (9.4-30) и (9.4-31).

На рис. 9.10 представлены некоторые результаты расчетов температурных профилей, выполненных по методу Кранка—Николсона, для процесса отверждения в плоской литьевой пресс-форме при $T_0 = 148{,}8$ °C, $T_1 = 37{,}7$ °C и $T_m = 112{,}7$ °C [17].

В заключение необходимо отметить, что подобные процедуры расчета применяются и при других типах граничных условий (например, при конвекции и радиации), и, следовательно, первое и последнее уравнения в матрице коэффициентов принимают другие формы.

9.5. Движущиеся источники тепла

Теплопроводность при движущихся источниках тепла была детально изучена Розенталем [18] применительно к таким процессам обработки металлов, как сварка, механическая обработка на станках, шлифование и непрерывная разливка. При переработке полимеров также приходится решать задачи теплопроводности с движущимися источниками тепла или холода. Примерами служат широко практикуемая сварка поливинилхлорида, непрерывная диэлектрическая сварка полиолефинов, нагрев пленок и тонких листов под лампами инфракрасной радиации и нагрев или охлаждение непрерывных пленок или листов между валками. Эти процессы обычно носят стационарный или квазистационарный характер с подводом или отводом тепла в «точке» или вдоль «линии». Рассмотрим один частный случай, иллюстрирующий метод решения.

Пример 9.4. Непрерывный нагрев тонкого листа

Пусть тонкий лист полимера, не ограниченный по длине, движется с постоянной скоростью V_0 в сторону, противоположную положительному направлению оси x (рис. 9.11). Существует конвективный теплообмен листа с окружающей средой, температура которой $T = T_a$. В точке $x = 0$ находится плоский источник тепла, мощность которого на единице площади поперечного сечения равна q. Можно счи-

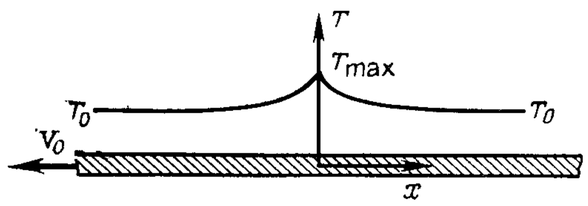


Рис. 9.11. Нагрев движущегося тонкого листа плоским тепловым источником.

тать, что источник тепла движется относительно листа. Однако более удобно иметь систему координат, не подвижную относительно источника. Таким образом, цель состоит в том, чтобы рассчитать профиль температуры $T(x)$ вдоль оси x и мощность теплового источника, которая обеспечивала бы заданный максимум температуры листа под источником. Примем, что толщина листа невелика, поэтому температура для некоторого значения x постоянна по сечению, и что теплофизические свойства материала листа не зависят от температуры.

Уравнение энергии для этой задачи сводится к виду:

$$\rho C_p V_0 \frac{dT}{dx} = k \frac{d^2T}{dx^2} - Q_v \tag{9.5-1}$$

Количество тепла Q_v, которое участвует в обмене с окружающей средой, приходящееся на единицу объема листа, равно:

$$Q_v = \frac{hc}{A}[T(x) - T_a] \tag{9.5-2}$$

где c и A — соответственно периметр и площадь поперечного сечения.

Подставив уравнение (9.5-2) в (9.5-1) и использовав «избыточную температуру» $T'(x) = T(x) - T_a$ вместо $T(x)$, получим:

$$\frac{\partial^2 T'}{dx^2} - \frac{V_0}{\alpha}\frac{dT'}{dx} - m^2 T' = 0 \tag{9.5-3}$$

где

$$m = \left(\frac{hc}{kA}\right)^{1/2} \tag{9.5-4}$$

Уравнение (9.5-3) должно быть решено в предположении, что граничные условия имеют вид:

$$T'(\pm\infty) = 0 \tag{9.5-5}$$

Уравнение (9.5-3) — это линейное дифференциальное уравнение второго порядка, которое может быть решено путем введения дифференциального оператора $D^n \equiv d^n/dx^n$. С помощью оператора D^n уравнение запишется так:

$$\left(D^2 - \frac{V_0}{\alpha} D - m^2\right) T' = 0 \tag{9.5-6}$$

Использование дифференциального оператора позволяет рассматривать это уравнение как обычное полиномиальное выражение. При $T' \neq 0$ выражение в скобках должно быть равно нулю, и решение для D получим в виде:

$$D = \frac{V_0}{2\alpha} \pm \sqrt{m^2 + \left(\frac{V_0}{2\alpha}\right)^2} \tag{9.5-7}$$

Профиль температуры при этом описывается выражением

$$T'(x) = A_1 \exp\left\{\left[\frac{V_0}{2\alpha} + \sqrt{m^2 + \left(\frac{V_0}{2\alpha}\right)^2}\right]x\right\} + B_1 \exp\left\{\left[\frac{V_0}{2\alpha} - \sqrt{m^2 + \left(\frac{V_0}{2\alpha}\right)^2}\right]x\right\} \tag{9.5-8}$$

Так как нельзя одновременно удовлетворить обоим граничным условиям (9.5-5), за исключением тривиального случая $T' = 0$, разобьем решение на две области:

$$T'(x) = B_1 \exp\left\{-\left[\sqrt{m^2 + \left(\frac{V_0}{2\alpha}\right)^2} - \frac{V_0}{2\alpha}\right]x\right\} \quad x \geqslant 0 \tag{9.5-9}$$

$$T'(x) = A_1 \exp\left\{\left[\sqrt{m^2 + \left(\frac{V_0}{2\alpha}\right)^2} + \frac{V_0}{2\alpha}\right]x\right\} \quad x \leqslant 0 \tag{9.5-10}$$

Теперь при $x = 0$ оба уравнения должны давать один и тот же результат, т. е. неизвестный максимум температуры. Поэтому получим:

$$A_1 = B_1 = T'_{\max} = T'(0) \tag{9.5-11}$$

Значение $T'_{\max}$ зависит от мощности теплового источника. Тепло, которое создается плоским источником, передается по двум направлениям: x и $-x$. Потоки тепла q_1 и q_2 по этим направлениям получим из уравнений (9.5-9) и (9.5-10):

$$q_1 = kT'_{\max}\left[\sqrt{m^2 + \left(\frac{V_0}{2\alpha}\right)^2} - \frac{V_0}{2\alpha}\right] \tag{9.5-12}$$

$$q_2 = -kT'_{\max}\left[\sqrt{m^2 + \left(\frac{V_0}{2\alpha}\right)^2} - \frac{V_0}{2\alpha}\right] \tag{9.5-13}$$

Баланс тепла на поверхности раздела записывается как

$$q = |q_1| + |q_2| \tag{9.5-14}$$

Подстановка (9.5-12) и (9.5-13) в (9.5-14) и решение полученного уравнения относительно $T'_{\max}$ дают:

$$T'_{\max} = \frac{q}{2k\sqrt{m^2 + \left(\frac{V_0}{2\alpha}\right)^2}} \tag{9.5-15}$$

Таким образом, максимум избыточной температуры пропорционален мощности источника и снижается с увеличением скорости V_0 и коэффициента теплопроводности и с уменьшением коэффициента теплопередачи. Из уравнений (9.5-10) и (9.5-9) можно сделать вывод о том, что из-за конвекции температура твердого материала снижается быстрее в направлении к источнику (в положительном направлении оси x и $V_0 < 0$) и медленнее в направлении движения.

9.6. Спекание

Твердые частицы, контактирующие друг с другом при повышенных температурах, проявляют тенденцию к уменьшению общей площади поверхности путем коалесценции. Этот процесс называется спеканием [19]. Он обычно сопровождается уменьшением общего объема слоя макрочастиц. Как показано в разд. 4.1, уменьшение площади поверхности раздела приводит к изменению свободной поверхностной энергии. Поэтому поверхностное натяжение становится стимулирующей силой в процессе коалесценции. Процесс спекания при уплотнении развивается в две стадии: на первой происходит развитие поверхности раздела и перемычек между смежными частицами при незначительном изменении плотности, на второй — последующее уплотнение за счет исключения пустот внутри самой частицы.

Следует заметить, что спекание является результатом местного взаимодействия (включающего вязкое течение) между частицами. Поэтому на скорость процесса спекания сильное влияние оказывает температура в местах контакта частиц. Следовательно, процесс спекания обычно неотделим от процесса теплопередачи в сыпучих материалах, поэтому полученные ранее решения применимы, если теплофизические характеристики заменить их «эффективными» значениями, как это сделано в гл. 5.

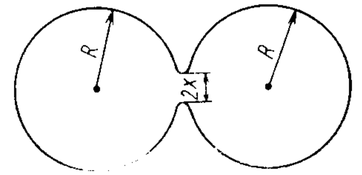


Рис. 9.12. Схематическое изображение первой стадии процесса спекания.

Переработка металлических и керамических порошков путем спекания — это старый, хорошо отработанный технологический процесс. При переработке полимеров плавление со спеканием применяется в таких процессах, как ротационное литье [20, 21] и порошковое напыление покрытий изделия. Кроме того, это практически единственный способ переработки политетрафторэтилена, так как высокая молекулярная масса этого полимера служит препятствием для применения других методов [22]. И, наконец, спекание возникает при уплотнении под большим давлением, которое необходимо для плавления и формования термостойких полимеров, таких, как полиимиды и ароматические полиэфиры, и физических смесей других, более традиционных полимеров [23, 24].

Идея вязкого спекания была развита Френкелем [25], который предложил следующее выражение для определения скорости коалесценции пары частиц сферической формы:

$$\frac{x^2}{R} = \frac{2}{3}\frac{\Gamma}{\eta}t \tag{9.6-1}$$

где $x/R < 0{,}3$, x — радиус перешейка (рис. 9.12); R — радиус частиц; Γ — поверхностное натяжение; η — вязкость.

Это выражение справедливо для стеклянных и керамических материалов. Кузинский с сотр. [19], проводя опыты с полиметилметакрилатом, установил, что экспериментальные результаты могут быть описаны следующим эмпирическим уравнением:

$$\left(\frac{x^2}{R^{1,02}}\right)^p = F(T)\,t \tag{9.6-2}$$

где t — время спекания, $F(T)$ — функция температуры.

При $p = 1$ уравнение (9.6-2) сводится к уравнению Френкеля. Кузинский с сотр. получил это уравнение и теоретически, предположив, что расплав является неньютоновской жидкостью, подчиняющейся степенному закону течения:

$$\left(\frac{x}{R}\right)^{1/n} = \frac{1}{2n}\left(\frac{8n\Gamma}{m}\right)^{1/n} t \tag{9.6-3}$$

где n и m — постоянные степенной модели.

Поэтому параметр p в уравнении (9.6-2) имеет смысл реологической величины. Для $n = 1$ уравнение (9.6-3) сводится к уравнению Френкеля с поправками Эшелби [26]. Тем не менее поле потока на стадии процесса коалесценции, вероятно, не является ни гомогенным, ни изотермическим, поэтому полному анализу стадии коалесценции должен предшествовать детальный анализ кинематики потока. Кроме того, теоретический анализ должен быть основан на вязкоупругом уравнении состояния, потому что эффект вязкоупругости, как предположил Лонз [22], может играть важную роль при

спекании полимерных материалов и должен учитываться при неизотермических условиях. Стадия коалесценции обычно считается законченной, когда x/R достигает значения 0,5. Для последующей стадии уплотнения Френкель [25] предложил выражение

$$\frac{r}{r_0} = 1 - \frac{\Gamma}{2\eta r_0} t \qquad (9.6\text{-}4)$$

где r_0 — начальный радиус приблизительно сферической полости, которая образуется на первой стадии; r — радиус полости через время t.

При протекании процесса спекания, сопровождаемого и коалесценцией, и уплотнением, изменяются условия теплопередачи.

Ясно, что существенное изменение теплофизических свойств влияет на общее распределение температуры и, следовательно, на процесс спекания.

9.7. Плавление за счет теплопроводности при принудительном удалении расплава

В предыдущих разделах были рассмотрены физические механизмы, с помощью которых тепловая энергия передается к полимерному материалу, и ряд математических методов, позволяющих решать задачи теплопередачи. Были рассмотрены различные аспекты «плавления за счет теплопроводности без удаления расплава», которое обычно имеет место при плавлении полуфабриката или конечного продукта или при их отверждении после стадии формования.

При решении задач неоднократно отмечалось, что поток тепла и скорость плавления быстро уменьшаются по мере возрастания толщины слоя расплава. Отсюда логически следует, что скорость плавления может быть существенно увеличена, если непрерывно удалять образующийся слой расплава. Этот процесс, как отмечалось в разд. 9.2, не только приводит к высокой скорости плавления, но и является основой создания устойчивого непрерывного потока расплава при плавлении, что в свою очередь предопределяет возможность осуществления большинства важнейших методов формования изделий.

Удаление расплава, как это было установлено в разд. 9.1, возможно в принципе за счет двух физических механизмов: течения, возникающего в результате трения стенок, и течения, вызванного нормальным давлением (рис. 9.2, *б*). При этом слой расплава подвергается сдвигу, сопровождающемуся диссипативным разогревом. Последний является важным дополнительным источником тепла при плавлении, темп которого можно регулировать изменением скорости движения ограничивающих стенок, вызывающих принудительное удаление расплава, или изменением внешней силы, которая прижимает твердый материал к горячей поверхности и создает гидростатическое давление, необходимое для удаления расплава. В обоих случаях внешняя механическая работа превращается в тепло. Этот источник тепла нельзя не учитывать, он может быть главным или единственным источником тепла в процессе плавления, например, при автогенной червячной экструзии. Инженер-конструктор должен проявить гибкость при выборе источника тепловой энергии для осуществления процесса плавления. И, наконец, непрерывное удаление расплава препятствует продолжительному контакту расплава полимера с поверхностями (или областями), нагретыми до очень высоких температур.

С математической точки зрения задачи плавления за счет теплопроводности с принудительным удалением расплава являются более сложными, чем обычная задача плавления из-за того, что необходимо искать совместное решение уравнения количества движения и уравнения энергии. Более того, часто не удается четко определить граничные условия.

В следующих разделах будут проанализированы два важных механизма удаления расплава: за счет движения стенок и нормального давления. Первый механизм преобладает в работе одночервячного экструдера, который является, вероятно, наиболее важным производственным оборудованием в настоящее время. В гл. 10 рассматривается геометрия одночервячного экструдера с точки зрения этого механизма плавления, а в гл. 12 детально анализируется процесс плавления в экструдерах на основе модели, полученной в разд. 9.8.

9.8. Удаление расплава из очага плавления за счет движения нагретой пластины

Рассмотрим полуограниченный стержень из изотропного однородного твердого полимерного материала шириной W, прижатый к нагретой движущейся неограниченной пластине (рис. 9.13). Между твердым материалом и нагретой пластиной образуется тонкая пленка расплава, которая из-за высокой скорости сдвига непрерывно удаляется из очага плавления. Через некоторое время процесс станет установившимся, поэтому профили скоростей и температур в пленке расплава будут независимы от времени. Это двумерная задача, так как поля температур и скоростей являются функциями только x и y, а изменений в направлении z не происходит, хотя размер стержня в этом направлении не ограничен.

Толщина пленки расплава очень мала при $x = 0$ и возра-

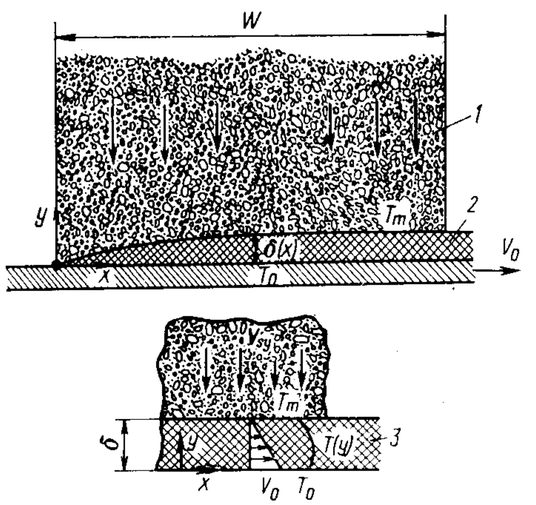


Рис. 9.13. Схематическое изображение полимерного стержня, плавящегося на нагретой движущейся неограниченной поверхности (внизу приведено увеличенное изображение части пленки расплава и полимерного стержня):

1 — полимерный стержень; *2* — нагретая движущаяся поверхность; *3* — расплав.

стает вдоль положительного направления оси x, причем форма профиля пленки $\delta(x)$ — неизвестная функция. Тепло передается от нагретой пластины, которая имеет постоянную температуру T_0, к поверхности раздела фаз с температурой $T = T_m$ (предполагается, что полимер является частично-кристаллическим веществом). Как было показано в разд. 9.2, аморфные полимеры в области T_g не имеют четко выраженного перехода от хрупкого состояния к вязкому. Поэтому выбор значения T_m не является очевидным. Можно произвольно выбрать температуру T_m (выше T_g), при которой полимер наверняка становится вязкой жидкостью. В противоположность этому, как недавно предположили Сандстром и Ло [27], температура стеклования совместно с уравнением ВЛФ [см. уравнение (6.4-10)] может быть использована для определения T_m расчетным путем.

Итак, будем искать аналитическое решение, определяющее скорость плавления и распределение температур в образующемся слое расплава. Ясно, что эти переменные являются функциями физических свойств твердого полимера, температуры и скорости нагретой пластины и ширины бруса.

Первый, кто рассматривал эту задачу в приложении к изучению механизма плавления полимерной пробки в червячном экструдере, был Тадмор с сотр. [28—30]. Позднее Вермеулен [31] и Сандстром [32, 37] исследовали этот вопрос экспериментально и теоретически, Маунт [33] экспериментально определил скорость плавления, а Пирсон [34] дал теоретический анализ этой проблемы. Воспользуемся анализом Пирсона.

Чтобы детально разобраться в механизме плавления при описанных условиях, рассмотрим свойства твердого полимерного стержня. Для абсолютно твердого, несжимаемого тела, надвигаемого на нагретую пластину без вращения, скорость плавления на поверхности раздела фаз не должна зависеть от координаты x, потому что скорость твердой фазы в любом сечении x одинакова. Следовательно, $\delta(x)$, $P(x)$ и поля скоростей и температур в пленке расплава должны принимать значения, которые будут удовлетворять как этому требованию, так и уравнениям движения и энергии при соответствующих граничных условиях. Однако в тонких пленках сильновязких полимеров при больших скоростях сдвига более приемлемым является предположение о постоянстве давления в пленке. Это в свою очередь дает основание предполагать, что при установившемся режиме скорость плавления в общем случае зависит от x, хотя эта зависимость может быть очень слабо выражена.

Переменная скорость плавления означает, что твердая фаза подвергается или деформации, или вращению, или тому и другому вместе. Твердые полимеры, в частности в виде пробки спрессованных гранул или порошков (как это обычно наблюдается в процессах переработки), можно считать деформируемыми. Расплав, образующийся в очаге плавления, проникает внутрь пустот между твердыми частицами пробки, позволяя им скользить и перестраиваться в области, прилегающей к поверхности раздела фаз. Физическая сущность деформации твердой пробки состоит в следующем. Медленно деформируемый твердый стержень придвигается к движущейся нагретой поверхности. Граница стержня имеет незначительную скорость в отрицательном направлении оси y, которая может несколько изменяться при изменении x. Однако можно считать, что при определенном значении x стержень обладает достаточной прочностью, чтобы выдержать сдвиговые напряжения, возникающие в пленке расплава и тем самым препятствовать возникновению компоненты скорости в направлении оси x.

Исходя из этого, введем допущения, позволяющие упростить исходное дифференциальное уравнение: 1) теплофизические свойства постоянны; 2) расплав — несжимаемая жидкость; 3) на стенках нет проскальзывания; 4) справедлив степенной закон течения неньютоновской жидкости с вязкостью, зависящей от температуры:

$$m = m_0 e^{-a(T-T_m)} \tag{9.8-1}$$

5) процесс плавления — установившийся; 6) гравитационные силы пренебрежимо малы; 7) течение ламинарное; 8) толщина пленки во много раз меньше ее ширины ($\delta/W \ll 1$). Поэтому с учетом малости числа Рейнольдса в пленке расплава справедливо применение для этой задачи смазочной аппроксимации, позволяющей пренебречь эффектом выхода (при $x = W$) и не задавать точных условий входа (при $x = 0$).

Уравнения неразрывности и движения сводятся в этом случае к виду:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \tag{9.8-2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \tag{9.8-3}$$

Поскольку предполагается, что течение в пленке является чисто сдвиговым, то уравнение (9.8-3) дополнительно упрощается:

$$\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = 0 \tag{9.8-4}$$

Выразив напряжение сдвига в уравнении (9.8-4) через локальный градиент скорости, получим:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[e^{-a(T-T_m)}\left(-\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)^n\right] = 0 \tag{9.8-5}$$

Интегрирование уравнения (9.8-5) по y дает:

$$-\frac{\partial v_x}{\partial y} = C_1 e^{a(T-T_m)/n} \tag{9.8-6}$$

Таким образом, если $a = 0$ (т. е. вязкость не зависит от температуры), то профиль скорости будет линейным как для ньютоновской, так и для степенной жидкости. Если, однако, $a \neq 0$, то локальный профиль скорости становится функцией температуры. Так как температура меняется резко вдоль y, то можно ожидать, что профиль скоростей в направлении оси y будет существенно нелинейным. Кроме того, вследствие конвекции температура T слабо зависит от x, что приводит к появлению слабой зависимости

профиля скоростей от x. Следовательно, уравнения движения и энергии должны решаться одновременно.

Уравнение энергии в данном случае имеет вид:

$$\rho_m C_m \left(v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) = k_m \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - \tau_{xy} \frac{\partial v_x}{\partial y} \tag{9.8-7}$$

где ρ_m, C_m и k_m — теплофизические свойства расплава полимера. Предполагается также, что теплопередача в направлении оси x много меньше, чем в направлении оси y, и что наибольший вклад в вязкостную диссипацию вносят те члены тензора напряжений, которые содержат компоненты τ_{yx}.

Определим граничные условия для пленки расплава:

$$T(0) = T_0;\ v_x(0) = V_0;\ v_y(0) = 0 \tag{9.8-8а}$$

$$T(\delta) = T_m;\ v_x(\delta) = 0 \tag{9.8-8б}$$

Скорость $v_y(\delta)$ в любой точке x определяется скоростью плавления на поверхности раздела фаз и может быть получена из уравнения теплового баланса:

$$k_m \left(-\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=\delta} = \rho_m [-v_y(\delta)] \lambda + k_s \left(-\frac{\partial T_s}{\partial y} \right)_{y=\delta} \tag{9.8-9}$$

где λ — удельная теплота плавления; k_s и T_s — коэффициент теплопроводности и температура твердой фазы.

Левая часть уравнения представляет собой поток тепла, поступающий за счет теплопроводности от горячей поверхности пленки к очагу плавления (к единичной поверхности раздела). Первый член в правой части — произведение интенсивности плавления на единичной поверхности раздела на теплоту плавления; второй член — поток тепла, отводимого от поверхности раздела. Так как происходит плавление, то $\partial T/\partial y < 0$. Поэтому левая часть уравнения положительна и выражает тепло, которое, как это видно из правой части уравнения, используется для двух целей: плавления расплава при $T = T_m$ и нагрева полимера до температуры плавления.

Второй член правой части уравнения может быть получен из решения, описывающего температурный профиль в слое твердого полимера. Рассмотрим элементарный участок, выделенный на оси x, в пленке расплава и слое твердой фазы (см. рис. 9.13). Предположим, что твердая фаза занимает область $y > \delta$ (где δ — толщина пленки в данном месте) и движется с постоянной скоростью v_{xy} к поверхности раздела фаз. Задача, таким образом, сводится к решению стационарной одномерной задачи теплопроводности конвекцией. В твердой фазе устанавливается экспоненциальное распределение температуры подобно тому, как это имело место в задаче, описанной в разд. 9.5. Уравнение энергии в данном случае сводится к виду:

$$\rho_s C_s v_{sy} \frac{\partial T_s}{\partial y} = k_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} \tag{9.8-10}$$

где ρ_s, C_s и k_s — теплофизические свойства твердой фазы полимера.

Уравнение (9.8-10) легко интегрируется при граничных условиях $T_s(\delta) = T_m$ и $T_s(\infty) = T_{s0}$ и дает следующий профиль температуры:

$$T = T_{s0} + (T_m - T_{s0}) \exp \left[\frac{v_{sy}(y - \delta)}{\alpha_s} \right] \tag{9.8-11}$$

Так как $v_{sy} < 0$, то уравнение (9.8-11) удовлетворяет обоим граничным условиям. Поток тепла от поверхности раздела фаз с учетом того, что $v_{sy}\rho_s = v_y(\delta)\rho_m$, определяется как

$$-k_s \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=\delta} = -(T_m - T_{s0}) v_y(\delta) \rho_m C_s \tag{9.8-12}$$

Таким образом, уравнение (9.8-9) может быть записано так:

$$k_m \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=\delta} = \rho_m v_y(\delta) \lambda^* \tag{9.8-13}$$

где

$$\lambda^* = \lambda + C_s (T_m - T_{s0}) \tag{9.8-14}$$

λ^* — суммарное количество тепловой энергии, необходимое для нагрева твердой фазы от начальной температуры T_{s0} до температуры T_m и плавления при этой температуре. Сандстром и Юнг [32] решили эту систему уравнений численным методом, заменив уравнения в частных производных уравнениями в обыкновенных производных на основе методов теории подобия. Пирсон [34] использовал аналогичный подход и получил ряд аналитических решений для более простых случаев. Он использовал безразмерные переменные, которые полезны, как это будет далее показано, при физической интерпретации результатов:

$$\theta = \frac{T - T_m}{T_0 - T_m} \tag{9.8-15}$$

$$\xi = x/W;\ \eta = y/\delta \tag{9.8-16}$$

$$u_x = v_x/V_0;\ u_y = \frac{v_y}{V_0(\delta_0/W)} \tag{9.8-17}$$

(значение δ_0 будет объяснено ниже).

Перепишем граничные условия:

$$\theta(0) = 1;\ u_x(0) = 1;\ u_y(0) = 0 \tag{9.8-18а}$$

$$\theta(1) = 0;\ u_x(1) = 0 \tag{9.8-18б}$$

Условие плавления на поверхности раздела фаз [уравнение (9.8-13)] сводится к виду:

$$\frac{k_m (T_0 - T_m) W}{\lambda^* \rho_m V_0 \delta_0^2} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right)_{\eta=1} = \frac{\delta}{\delta_0} u_y(1) \tag{9.8-19}$$

Это соотношение позволяет сделать обоснованный выбор δ_0. Поскольку заданные условия определяют конкретный физический процесс плавления, то безразмерная группа $k_m (T_0 - T_m) W/(\lambda^* \rho_m V_0 \delta_0^2)$ должна быть порядка единицы. Следовательно, можно выбрать ρ_0 следующим образом:

$$\delta_0 = \left(\frac{k_m (T_0 - T_m) W}{\lambda^2 \rho_m V_0} \right)^{1/2} \tag{9.8-20}$$

Как будет показано ниже, δ_0 — не просто произвольный нормирующий параметр; это величина порядка толщины пленки расплава, если вязкостная диссипация или конвекция незначительны.

Теперь можно переписать уравнение переноса в безразмерной форме. Уравнение неразрывности примет вид:

$$\frac{\partial u_x}{\partial \xi} - \eta \frac{\dot{\delta}}{\delta} \frac{\partial u_x}{\partial \eta} + \frac{\delta_0}{\delta} \frac{\partial u_y}{\partial \eta} = 0 \tag{9.8-21}$$

где $\dot{\delta} = d\delta/d\xi$.

Приведем подробные уравнения (9.8-21). Подставляя u_x и u_y из уравнения (9.8-17) в уравнение неразрывности, получаем:

$$V_0 \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{V_0 \delta_0}{W} \frac{\partial u_y}{\partial x} = 0$$

Перепишем уравнение в частных производных, использовав новые переменные η и ξ. Следует учесть, что $u_x(\xi, \eta)$; $u_y(\xi, \eta)$; $\xi = F_1(x)$; $\eta = F_2(x, y)$.

Переменная η зависит от x из-за того, что $\delta = \delta(x)$. Следовательно, можно записать:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} = \frac{\partial u_x}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{W} \frac{\partial u_x}{\partial \xi} - \frac{y}{\delta^2} \frac{\partial \delta}{\partial x} \frac{\partial u_x}{\partial \eta} =$$

$$= \frac{1}{W} \frac{\partial u_x}{\partial \xi} - \frac{\eta}{W} \frac{\dot{\delta}}{\delta} \frac{\partial u_x}{\partial \eta}$$

Аналогично получаем:

$$\frac{\partial u_y}{\partial y} = \frac{\partial u_y}{\partial \xi} \frac{\partial \delta}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial y} = \frac{1}{\delta} \frac{\partial u_y}{\partial \eta}$$

Уравнение движения в безразмерной форме имеет вид:

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left[e^{b\theta} \left(- \frac{\partial u_x}{\partial \eta} \right)^n \right] = 0 \tag{9.8-22}$$

где

$$b = -a(T_0 - T_m) \tag{9.8-23}$$

Уравнение энергии с учетом выражения для δ_0 принимает вид:

$$M^{-1} \left(u_x \frac{\partial \theta}{\partial \xi} - u_x \frac{\dot{\delta}}{\delta} \eta \frac{\partial \theta}{\partial \eta} + u_y \frac{\delta_0}{\delta} \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) =$$

$$= \left(\frac{\delta_0}{\delta} \right)^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} + \mathrm{Br} \left(\frac{\delta_0}{\delta} \right)^{n+1} e^{b\theta} \left(- \frac{\partial u_x}{\partial \eta} \right)^{n+1} \tag{9.8-24}$$

где

$$M = \frac{\lambda^*}{C_m (T_0 - T_m)} \tag{9.8-25}$$

$$\mathrm{Br} = \frac{m_0 V_0^{(3n+1)/2} \rho_m^{(n-1)/2} \lambda^{*(n-1)/2}}{(T_0 - T_m)^{(n+1)/2} k_m^{(n+1)/2} W^{(n-1)/2}} \tag{9.8-26}$$

В этих уравнениях Br — модифицированное число Бринкмана, которое является мерой интенсивности диссипативного разогрева; M — величина, пропорциональная отношению тепловой энергии, необходимой для плавления полимера, к тепловой энергии, необходимой для нагрева расплава до температуры T_0. Если последняя величина мала, то M будет велико и конвективными членами в уравнении энергии можно пренебречь. Безразмерный параметр b — мера температурной зависимости вязкости в рассматриваемом диапазоне температуры (величина, пропорциональная энергии активации вязкого течения).

Полное решение уравнений, описанных выше, как указывалось ранее, сложно. В дополнение к численному решению [32] Пирсон [34] предложил аналитический подход. Исследование природы плавления при удалении расплава за счет сдвига может быть осуществлено путем рассмотрения нескольких специальных случаев, для которых можно получить аналитические решения. Эти упрощенные случаи дают очень полезную информацию для моделирования, для процессов переработки.

Ньютоновская жидкость, вязкость которой не зависит от температуры (конвекция пренебрежимо мала)

Для ньютоновской жидкости при условиях, близких к изотермическим ($n = 1$, $|b| \ll 1$), и при пренебрежимо малой конвекции ($M \gg 1$) уравнение движения имеет вид:

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial \eta^2} = 0 \tag{9.8-27}$$

Для граничных условий, определяемых уравнением (9.8-18), его решение записывается следующим образом:

$$u_x = 1 - \eta \tag{9.8-28}$$

Уравнение энергии, которое в этом случае может быть решено независимо, имеет вид:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} + \mathrm{Br} \left(- \frac{\partial u_x}{\partial \eta} \right)^2 = 0 \tag{9.8-29}$$

Подставляя уравнение (9.8-28) в (9.8-29) и интегрируя полученное уравнение, имеем для профиля температуры:

$$\theta = 1 - \eta + \frac{\mathrm{Br}}{2} \eta (1 - \eta) \tag{9.8-30}$$

Средняя температура $\bar{\theta}$ определяется из уравнения (9.8-30) как

$$\bar{\theta} = \frac{\int_0^1 u_x \theta \, d\eta}{\int_0^1 u_x \, d\eta} = \frac{2}{3} + \frac{\mathrm{Br}}{12} \tag{9.8-31}$$

Теперь можно решить уравнение (9.8-19) относительно $u_y(1)$, подставляя $(\partial\theta/\partial\eta)_{\eta=1} = -(1 + \mathrm{Br}/2)$ из (9.8-30):

$$u_y(1) = - \frac{\delta_0}{\delta} \left(1 + \frac{\mathrm{Br}}{2} \right) \tag{9.8-32}$$

Наконец, возвращаясь к уравнению неразрывности и интегрируя его по η, подставим из (9.8-28) $\partial u_x/\partial\eta = -1$, и с учетом того, что $\partial u_x/\partial\xi = 0$, получим:

$$u_y(1) = -\frac{1}{2}\frac{\dot{\delta}}{\delta_0} \tag{9.8-33}$$

Объединяя уравнения (9.8-32) и (9.8-33) и интегрируя результат, получаем выражение, описывающее продольный профиль пленки расплава $\delta(\xi)$:

$$\delta = \delta_0\sqrt{(4+2\mathrm{Br})\,\xi} \tag{9.8-34}$$

Получен важный результат, заключающийся в том, что при пренебрежимо малой конвекции толщина пленки расплава пропорциональна квадратному корню из расстояния от начала координат. Скорость плавления (на единицу ширины) теперь определяется как

$$W_L(x) = \rho_m V_0\delta\int_0^1 u_x\,d\eta = \frac{V_0\delta}{2}\rho_m \tag{9.8-35}$$

Подставляя (9.8-34) в (9.8-35) при $\xi = 1$ и выражая δ_0 из уравнения (9.8-20), получим:

$$W_L = \left[V_0^2\delta_0^2\rho_m^2\left(1+\frac{\mathrm{Br}}{2}\right)\right]^{1/2} = \left[\frac{V_0\rho_m k_m(T_0-T_m)}{\lambda^*}\left(1+\frac{\mathrm{Br}}{2}\right)W\right]^{1/2} =$$

$$= \left\{\frac{V_0\rho_m\left[k_m(T_0-T_m)+\mu V_0^2/2\right]W}{\lambda^*}\right\}^{1/2} \tag{9.8-36}$$

Теперь становится ясным физический смысл различных членов этого выражения. Квадратные скобки содержат сумму членов, определяющих теплопроводность и вязкостную диссипацию. Числитель — это количество тепла, необходимое для нагрева твердой фазы от T_{s0} до плавления при T_m. Скорость плавления также увеличивается пропорционально квадратному корню из произведения скорости движения поверхности и ширины стержня. Кроме того, увеличение скорости пластины повышает вязкостную диссипацию. В этом выражении не учитывается конвекция в пленке расплава. Тадмор с сотр. [29, 30] приближенно учли конвекцию, включив в λ^* тепло, необходимое для нагрева расплава от T_m до средней температуры расплава:

$$\lambda^{**} = \lambda + C_s(T_m - T_{s0}) + C_m(T_0 - T_m)\,\bar{\theta} \tag{9.8-37}$$

Если мысленно удалить вновь расплавленный материал от поверхности раздела фаз и вновь ввести его в зазор при $\xi = 0$, дав ему возможность двигаться в пленке расплава от этой точки, то толщина пленки будет оставаться постоянной и в результате величина W_L в уравнении (9.8-36) уменьшится в $\sqrt{2}$ раз.

Степенная жидкость с вязкостью, зависящей от температуры

Уменьшение вязкости расплава при увеличении скорости сдвига и температурная зависимость вязкости сильно влияют на скорость плавления. Их влияние на скорость плавления можно оценить,

рассматривая случай, в котором конвекцией можно пренебречь, а вязкостная диссипация достаточно мала, вследствие чего можно принять допущение, что изменение вязкости в пленке расплава определяется линейным температурным профилем:

$$\theta = 1 - \eta \tag{9.8-38}$$

Уравнение движения (9.8-22) принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\left[e^{b(1-\eta)}\left(-\frac{\partial u_x}{\partial\eta}\right)^n\right] = 0 \tag{9.8-39}$$

Уравнение (9.8-39) может быть решено для локального профиля скоростей $u_x(\eta)$:

$$u_x = \frac{e^{b'\eta} - e^{b'}}{1 - e^{b'}} \tag{9.8-40}$$

где

$$b' = b/n = -a(T_0 - T_m)/n \tag{9.8-41}$$

Очевидно, что b' — безразмерный параметр, который учитывает зависимость вязкости от температуры и скорости сдвига. Уравнение энергии (9.8-24) в этом случае принимает вид:

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial\eta^2} + \mathrm{Br}\left(\frac{\delta_0}{\delta}\right)^{n-1} e^{b(1-\eta)}\left(-\frac{\partial u_x}{\partial\eta}\right)^{n+1} = 0 \tag{9.8-42}$$

Подставляя (9.8-40) в (9.8-42) и интегрируя, получаем:

$$\theta = (1-\eta) + \mathrm{Br}\left(\frac{\delta_0}{\delta}\right)^{n-1}\left(\frac{b'}{1-e^{-b'}}\right)^{n+1}\frac{e^{-b'}}{(b')^2}\left[1 - e^{b'\eta} - \eta(1-e^{b'})\right] \tag{9.8-43}$$

Как и в случае ньютоновского течения, разрешаем уравнение (9.8-19) относительно $u_y(1)$, определив $(\partial\theta/\partial\eta)_{\eta=1}$ из уравнения (9.8-43):

$$u_y(1) = -\frac{\delta_0}{\delta}\left[1 + \mathrm{Br}\left(\frac{\delta_0}{\delta}\right)^{n-1}\frac{b'}{1-e^{-b'}}\,\frac{b'-1+e^{-b'}}{(b')^2}\right] \tag{9.8-44}$$

Наконец, из уравнения неразрывности (9.8-21) при $\partial u_x/\partial\xi = 0$ и после подстановки $\partial u_x/\partial\eta$ из (9.8-40) получаем уравнение:

$$-\eta\frac{\dot{\delta}}{\delta_0}\frac{b'e^{b'\eta}}{1-e^{b'}} + \frac{\partial u_y}{\partial\eta} = 0 \tag{9.8-45}$$

Интегрируя его, получим:

$$u_y(1) = \frac{\dot{\delta}}{\delta_0}\frac{1}{b'(1-e^{b'})}\left[e^{b'}(b'-1)+1\right] \tag{9.8-46}$$

Приравнивая уравнения (9.8-44) и (9.8-46), получим дифференциальное уравнение относительно δ:

$$\delta\frac{d\delta}{d\xi} = \frac{-\delta_0^2\left[1 + \mathrm{Br}\left(\frac{\delta_0}{\delta}\right)^{n-1}\left(\frac{b'}{1-e^{-b'}}\right)^{n+1}\frac{b'-1+e^{-b'}}{b'^2}\right]}{\frac{e^{b'}(b'-1)+1}{b'(1-e^{b'})}} \tag{9.8-47}$$

Приближенное решение уравнения (9.8-47) может быть получено, если подставить среднюю величину δ в член $(\delta_0/\delta)^{n-1}$, который учитывает слабую зависимость вязкостной диссипации от δ. Результирующее выражение для продольного распределения толщины пленки расплава имеет вид:

$$\delta = \delta_0 \left\{ \frac{4}{U_2} \left[1 + \mathrm{Br} \left(\frac{\delta_0}{\delta} \right)^{n-1} \left(\frac{b'}{1 - e^{-b'}} \right)^{n+1} \frac{b' - 1 + e^{-b'}}{(b')^2} \right] \xi \right\}^{1/2} \qquad (9.8\text{-}48)$$

где

$$U_2 = 2 \frac{1 - b' - e^{-b'}}{b' (e^{-b'} - 1)} \qquad (9.8\text{-}49)$$

Подставляя выражения для δ_0 и Br из (9.8-20) и (9.8-26) соответственно, уравнение (9.8-48) можно записать так:

$$\delta = \frac{2 [2k_m (T_0 - T_m) + U_1] x}{U_2 \rho_m V_0 \lambda^*} \qquad (9.8\text{-}50)$$

где

$$U_1 = \frac{2m_0 V_0^{n+1}}{(\delta)^{n-1}} \frac{b'}{1 - e^{-b'}} \frac{b' - 1 + e^{-b'}}{b'^2} \qquad (9.8\text{-}51)$$

Скорость плавления (на единицу ширины) определяется как

$$W_L(x) = \rho_m V_0 \delta \int_0^1 u_x \, d\eta = \frac{V_0 \delta \rho_m}{2} U_2 \qquad (9.8\text{-}52)$$

Подставляя δ из уравнения (9.8-50) в (9.8-52), получаем:

$$W_L(x) = \sqrt{\rho_m V_0 U_2 [k_m (T_0 - T_m) + U_1/2] x/\lambda^*} \qquad (9.8\text{-}53)$$

Таким образом, физический смысл U_2 и U_1 стал очевидным. Первая величина отражает снижение ($U_2 < 1$) скорости удаления пленки расплава при сдвиговом течении как результат уменьшения вязкости вследствие повышения температуры и роста напряжения сдвига, в то время как $U_1/2$ является мерой интенсивности диссипативного разогрева (на единице ширины) в пленке расплава. Относительная доля тепла, подводимого за счет теплопроводности и диссипации для плавления, определяется сравнением двух членов, заключенных в квадратных скобках в уравнении (9.8-53).

Если учесть конвекцию таким же приближенным способом, как описано в предыдущем случае для расплава со свойствами ньютоновской жидкости, то λ^* в уравнении (9.8-53) заменяется на λ^{**}, которое находится из уравнения (9.8-37), а величина $W_L(x)$, определяемая из уравнения (9.8-53), уменьшается в $\sqrt{2}$ раз.

Средняя температура пленки расплава

$$\bar{\theta} = \frac{\int_0^1 u_x \theta \, d\eta}{\int_0^1 u_x \, d\eta} \qquad (9.8\text{-}54)$$

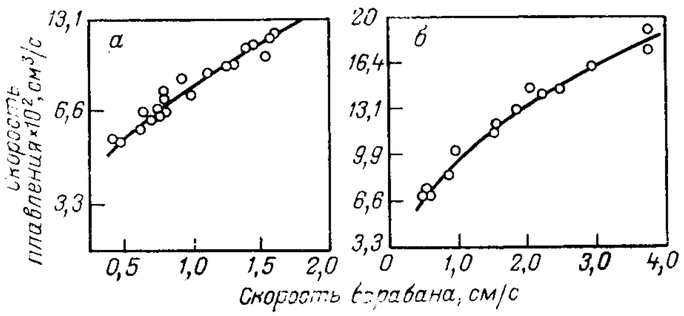


Рис. 9.14. Скорость плавления блока ПЭВП размером 5,08×5,08 см на нагретом вращающемся барабане (по оси абсцисс — линейная скорость на поверхности барабана, по оси ординат — скорость плавления, или объем перемещаемой твердой фазы). Температура барабана:
а — 154 °С; *б* — 168 °С.

окончательно получается после подстановки (9.8-38) и (9.8-49) в уравнение (9.8-54):

$$\bar{\theta} = \frac{b'/2 + e^{-b'}(1 + 1/b') - 1/b'}{b' + e^{-b'} - 1} \qquad (9.8\text{-}55)$$

Это выражение приближенное, так как с целью упрощения использовался линейный температурный профиль, а не профиль, определяемый из уравнения (9.8-43). Уравнения, описанные выше, были применены для математического описания процесса плавления в червячном экструдере [29, 30], как показано в гл. 12.

Пример 9.5. Плавление с удалением расплава при вынужденном течении

Скорость плавления блока твердого полимера ПЭВП размером 5,08 × 5,08 см на нагретом вращающемся барабане была измерена Сандстромом и Юнгом [32]. Эти результаты показаны на рис. 9.14.

Проанализируйте влияние скорости и температуры барабана на скорость плавления в свете полученных выше теоретических моделей.

Рассчитайте скорость плавления при окружной скорости барабана 2,54 см/с и температуре барабана 168 °С, используя ньютоновскую модель, и сравните результаты расчета с экспериментальными данными. Повторите этот расчет для степенной модели с линейным профилем температуры в пленке расплава.

Реологические свойства ПЭВП, использованного в экспериментах, описываются степенной моделью [32]:

$$\eta = 4{,}0334 \cdot 10^3 e^{-0{,}010872 (T - 127)} \dot{\gamma}^{-0{,}547}$$

где η — эффективная вязкость (Па·с); T — температура (°С); $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига ($с^{-1}$); индекс течения $n = 0{,}453$.

Температура плавления составляет 127 °С [32]; удельная теплота плавления (см. табл. 5.7) равна 218 кДж/кг; удельная теплоемкость твердого полимера (см. табл. 5.8) — 2,3 кДж/(кг·К), а расплава [23] — 2,512 кДж/(кг·К). Коэффициент теплопроводности расплава ПЭВП как функция температуры [35] определяется по формуле:

$$k = 0{,}05736 + 0{,}0010467T$$

где размерность k — Дж/(м·с·К), а T — °С. Плотность твердого полимера 955 кг/м³, а расплава [29] — 776 кг/м³.

Решение

1. На первом этапе оцениваем относительное значение теплопроводности и вязкостной диссипации на основании числа Бринкмана из уравнения (9.8-26), которое для ньютоновской жидкости принимает вид:

$$\mathrm{Br} = \frac{\mu V_0^2}{k_m (T_0 - T_m)}$$

Вязкость расплава можно определить из степенного закона для вязкости, приведенного выше, приняв скорость сдвига равной 50 $с^{-1}$ и взяв среднюю температуру (168 + 127)/2 = 147,5 °С (позднее будет проверена приемлемость этих допущений):

$$\mu = 4{,}0334 \cdot 10^3 e^{-0{,}010872\,(147{,}5-127)}\,50^{-(0{,}547)} = 379{,}8\ (\text{Па}\cdot\text{с})$$

Окружная скорость барабана V_0 выбрана равной 2,54 см/с, или 0,0254 м/с. Коэффициент теплопроводности при средней температуре равен $k = 0{,}212$ Дж/(м·с·К), тогда

$$\text{Br} = \frac{379{,}8 \cdot 0{,}0254^2}{0{,}212 \cdot (168 - 127)} = 0{,}0282$$

Очевидно, что вязкая диссипация в опытах с плавлением на барабане при температуре 168 °С незначительна. Она также незначительна и в экспериментах с более низкой температурой, которые проводились при меньших скоростях барабана.

Из теоретических моделей [уравнения (9.8-36) и (9.8-53)] следует, что скорость плавления в этих случаях пропорциональна корню квадратному из произведения окружной скорости барабана на перепад температур:

$$W_L \sim \sqrt{V_0\,(T_0 - T_m)}$$

Из рис. 9.14 видно, что скорость плавления возрастает с увеличением скорости барабана. Например, предсказываемая скорость плавления при увеличении скорости барабана с 0,508 до 4,06 см/с равна $0{,}4\sqrt{4{,}06/0{,}508} = 18{,}5$ $см^3/с$, что очень близко к измеренной величине. Аналогично, если скорость барабана равна 1,27 см/с, то измеренная скорость плавления при 154 °С равна 8,19 $см^3/с$. Предсказанное значение скорости плавления при 168 °С равно $8{,}19\sqrt{(168-127)/(154-127)} = 10{,}1$ $см^3/с$; это значение очень близко к измеренной величине.

2. Скорость плавления определяется из уравнения (9.8-36). Вначале, однако, пересчитывается вязкость. Для этого вычисляется толщина пленки расплава из уравнений (9.8-20) и (9.8-34). Из первого уравнения находится δ_0 при $W = 0{,}0508$ м и при λ^*, рассчитанном по уравнению (9.8-14):

$$\lambda^* = 218 \cdot 10^3 + 2{,}3 \cdot 10^3\,(127 - 25) = 452{,}6 \cdot 10^3\ \text{Дж/кг}$$

Получаем:

$$\delta_0 = \left[\frac{0{,}212\,(168 - 127)\,0{,}0508}{452{,}6 \cdot 10^3 \cdot 776 \cdot 0{,}0254}\right]^{1/2} = 2{,}225 \cdot 10^{-4}\ \text{м}$$

Максимальная толщина пленки при $\xi = 1$, вычисленная по уравнению (9.8-34), равна:

$$\delta_{max} = 2{,}225 \cdot 10^{-4}\sqrt{4 + 2 \cdot 0{,}0282} = 4{,}481 \cdot 10^{-4}\ \text{м}$$

Средняя толщина пленки равна $3{,}353 \cdot 10^{-4}$ м, а средняя скорость сдвига — $0{,}0254/(3{,}353 \cdot 10^{-4}) = 76$ $с^{-1}$. Средняя температура определяется из уравнения (9.8-31):

$$\bar{\theta} = \frac{2}{3} + \frac{0{,}0282}{12} = 0{,}669$$

Следовательно, $\bar{T} = 0{,}669\ (168 - 127) + 127 = 154{,}4$ °С. Повторяя вычисления при вязкости, определенной при скорости сдвига 76 $с^{-1}$ и температуре 154 °С, и при коэффициенте теплопроводности 0,218 Дж/(м·с·К), получаем, что вязкость равна 281 Па·с, а Br = 0,203, $\delta_0 = 2{,}256 \cdot 10^{-4}$ м, средняя толщина пленки расплава $3{,}495 \cdot 10^{-4}$ м, средняя скорость сдвига 73 $с^{-1}$, а средняя температура 154 °С.

Используя эти значения, определяем скорость плавления по уравнению (3.8-36):

$$W_L = [0{,}0254^2\,(2{,}256 \cdot 10^{-4})^2\,776^2\,(1 + 0{,}0203/2)]^{1/2} = 4{,}469 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/(м}\cdot\text{с)}$$

Скорость плавления для целого блока равна $(4{,}469 \cdot 10^{-3}) \cdot 0{,}0508 = 2{,}27 \cdot 10^{-4}$ кг/с, что эквивалентно 0,238 $см^3/с$ (заметим, что объем, измеренный Сандстромом и Юнгом, — это смещенная твердая фаза). Сравнивая этот результат с измеренной величиной 0,147 $см^3/с$, видим, что ньютоновская модель дает завышенную на 60 %

скорость плавления. В использованной модели влиянием конвекции в пленке расплава пренебрегали. С учетом конвекции, как это было показано выше, скорость плавления составит:

$$W_L = \left\{\frac{V_0 \rho_m\,[k_m\,(T_0 - T_m) + \mu V_0^2/2]\,W}{2\,[\lambda^* + C_m\,(T_0 - T_m)\,\bar{\theta}]}\right\}^{1/2} =$$

$$= \left\{\frac{0{,}0154 \cdot 776\,[0{,}218\,(168 - 127) + 281 \cdot 0{,}0254^2/2]\,0{,}0508}{2\,[452{,}6 \cdot 10^3 + 2{,}512 \cdot 10^3\,(168 - 127)\,0{,}669]}\right\}^{1/2} =$$

$$= 2{,}945 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/(м}\cdot\text{с)}$$

Полная скорость плавления равна 0,157 $см^3/с$, что только на 6 % выше измеренного значения.

3. Чтобы рассчитать скорость плавления по уравнению (9.8-53), вначале найдем b', U_1 и U_2 следующим образом:

$$b' = -\frac{0{,}010872\,(168 - 127)}{0{,}453} = -0{,}984$$

Из уравнения (9.8-49) получим:

$$U_2 = 2\,\frac{(-0{,}984) - 1 + e^{0{,}984}}{(-0{,}984)\,(1 - e^{0{,}984})} = 0{,}839$$

Этот результат показывает, что удаление расплава уменьшилось на 16 % из-за температурной зависимости вязкости. Величину U_1 определяют из уравнения (9.8-51), используя среднюю толщину пленки расплава, вычисленную выше:

$$U_1 = \frac{2 \cdot 4{,}0334 \cdot 10^3 \cdot 0{,}0254^{1{,}453}}{(3{,}495 \cdot 10^{-4})^{-0{,}547}}\left(\frac{0{,}984}{e^{0{,}984} - 1}\right)^{1{,}453}\frac{-0{,}984 - 1 + e^{0{,}984}}{(-0{,}984)^2} =$$

$$= 0{,}1644\ \text{Дж/(м}\cdot\text{с)}$$

Подставляя эти значения в уравнение (9.8-53), заменяя λ^* на λ^{**}, вводя коэффициент $\sqrt{2}$ в знаменатель, чтобы учесть конвекцию, и определяя $\bar{\theta}$ из уравнения (9.8-55), получим:

$$W_L = \left\{\frac{0{,}0754 \cdot 776 \cdot 0{,}839\,[0{,}218\,(168 - 127) + 0{,}1644/2]\,0{,}0508}{2\,(452{,}6 \cdot 10^3) + 2{,}512 \cdot 10^3\,(168 - 127)\,0{,}695}\right\}^{1/2} =$$

$$= 2{,}6885 \cdot 10^{-3}\ \text{кг/(м}\cdot\text{с)}$$

Полная скорость плавления при этом равна 0,143 $см^3/с$, что примерно на 3 % ниже измеренной величины.

Хорошее совпадение рассчитанных и измеренных скоростей плавления является до некоторой степени случайным, потому что данные о теплофизических свойствах были взяты из литературы, а не измерены для ПЭВП, использованного в экспериментах. Теплофизические свойства могут изменяться для одного и того же полимера в относительно широком диапазоне. Кроме того, ошибки эксперимента также учитываются в измеренных данных, поэтому нельзя ожидать полного совпадения.

Тем не менее разумно заключить, что теоретические модели, рассмотренные в этом разделе, правильно предсказывают изменение скорости плавления в зависимости от условия эксперимента и дают приемлемые оценки скорости плавления. Учет в модели влияния конвекции в пленке расплава и температурной зависимости вязкости улучшает совпадение между расчетными и экспериментальными

данными. Однако следует заметить, что в использованных экспериментальных условиях вязкостная диссипация была незначительна и падение температуры в пленке расплава было относительно мало. Следовательно, неньютоновские свойства жидкости и температурная зависимость вязкости сказывались в гораздо меньшей степени, чем влияние конвекции. Такие условия в большинстве практических случаев не выполняются, в частности, для полимеров, обладающих большей термочувствительностью, чем ПЭВП.

9.9. Удаление расплава из зоны плавления избыточным гидростатическим давлением

В процессе плавления, вызванном сжатием, расплав выжимается под давлением твердой фазы. Следовательно, сила, движущая твердую фазу навстречу нагретой поверхности, становится доминирующей переменной, определяющей скорость плавления. Этот процесс плавления играет менее важную роль при переработке полимеров, чем процесс плавления с удалением расплава вынужденным течением. Тем не менее, как показали Стаммерс и Бик [36], при производстве некоторых синтетических волокон, например полиэфирной пряжи, используется именно такой метод плавления на решетке. Плавление на плавящей решетке сопровождается удалением расплава избыточным давлением. Стаммерс и Бик [36] создали следующую приближенную теоретическую модель для процесса плавления такого типа.

Пусть цилиндрический стержень из полимера радиусом R под действием силы F_N прижимается к металлическому стержню того же радиуса, нагретому до постоянной температуры T_b (рис. 9.15). Образующаяся при сжатии пленка расплава удаляется радиальным потоком.

Приняты следующие допущения: 1) твердый недеформируемый полимерный стержень надвигается с постоянной скоростью на нагретый стержень; 2) пленка расплава между стержнем из полимера и нагретым металлическим стержнем имеет постоянную толщину; 3) течение расплава в пленке ламинарное; 4) расплав — ньютоновская жидкость; 5) вязкость не зависит от температуры; 6) теплофизические свойства постоянны; 7) рассматривается установившееся состояние; 8) гравитационные силы пренебрежимо малы; 9) конвективный теплообмен и диссипативный разогрев в пленке расплава пренебрежимо малы.

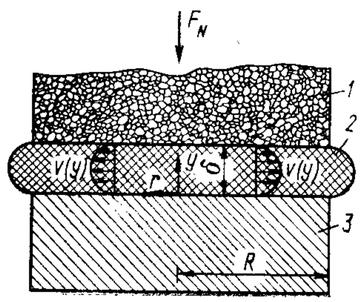


Рис. 9.15. Схематическое изображение полимерного стержня, плавящегося на нагретом металлическом стержне:
1 — твердый полимер; *2* — расплав; *3* — нагретый металл.

Некоторые из этих предположений могут вызывать сомнение, например предположение, что твердый стержень — недеформируем и толщина пленки расплава постоянна. В действительности, как видно из предыдущего раздела, более правдоподобно было бы рассматривать твердый стержень деформируемым, а толщину пленки расплава считать неизвестной функцией $\delta(r)$.

Тем не менее указанные выше допущения позволили создать простую модель, объясняющую механизм процесса. Более того, модель продемонстрировала хорошее совпадение с экспериментами, выполненными с полиэтиленом и полиоксиметиленом.

Учитывая предположение о недеформируемости твердой фазы, можно записать полную скорость плавления следующим образом:

$$W_T = \pi(-v_{sy})\rho_s R^2 \tag{9.9-1}$$

где v_{sy} — скорость твердого стержня ($v_{sy} < 0$).

Задача состоит в установлении зависимости между скоростью v_{sy}, рабочими условиями (сила F, температура полимерного стержня и нагретого стержня) и физическими свойствами полимера.

Под давлением полимерного стержня в пленке расплава будет формироваться радиальный профиль скоростей, поэтому вновь образующийся расплав полимера будет отводиться из зоны плавления. Средняя радиальная скорость в любой точке r может быть выражена через скорость v_{sy} (пока неизвестную) на основании элементарного материального баланса:

$$\rho_s \pi r^2 v_{sy} = 2\pi r \delta \bar{v}_r \rho_m \tag{9.9-2}$$

где δ — расстояние между поверхностью раздела фаз и нагретым стержнем.

Из уравнения (9.9-2) средняя радиальная скорость равна:

$$\bar{v}_r = \frac{r v_{sy}}{2\delta} = \frac{1}{\delta}\int_0^{\delta} v_r \, dy \tag{9.9-3}$$

Радиальная составляющая уравнения движения упрощается:

$$\frac{dP}{dr} = \mu \frac{d^2 v_r}{dy^2} \tag{9.9-4}$$

Обыкновенные производные использованы вместо частных производных в уравнении движения потому, что его левая часть зависит только от r, а правая часть, как можно предположить, — только от y («смазочная» аппроксимация). Поэтому оба члена уравнения (9.9-4) равны постоянной величине. Уравнение (9.9-4) может быть проинтегрировано относительно y с граничными условиями $v_r(0) = 0$ и $v_r(\delta) = 0$:

$$v_r = \frac{1}{2\mu}\frac{dP}{dr}(y - \delta)\, y \tag{9.9-5}$$

Градиент давления dP/dr можно выразить через r подстановкой уравнения (9.9-5) в (9.9-3):

$$-\frac{dP}{dr} = \frac{6\mu v_{sy} r}{\delta^3} \tag{9.9-6}$$

Интегрируя уравнение (9.9-6) с граничным условием $P(R) = P_0$ (где P_0 может быть атмосферным давлением), получаем выражение для профиля давления:

$$P(r) - P_0 = \frac{3\mu v_{sy}}{\delta^3}(R^2 - r^2) \tag{9.9-7}$$

Из профиля давления можно рассчитать полную силу F_N:

$$F_N = \int_0^R 2\pi r P(r)\,dr = \pi R^2 P_0 + \frac{3\mu\pi v_{sy} R^4}{2\delta^3} \tag{9.9-8}$$

Уравнение (9.9-8) и является искомым соотношением. Преобразуя его, получим зависимость скорости v_{sy} от внешней полной силы F_N и ряда других переменных:

$$v_{sy} = \frac{2\delta^3}{3\pi\mu R^4}(F_N - \pi P_0 R^2) \tag{9.9-9}$$

Однако скорость плавления для данной геометрической конфигурации из уравнения (9.9-9) рассчитать нельзя, потому что неизвестна величина δ. Она определяется скоростью передачи тепла к поверхности раздела твердой фазы и расплава. Если использовать еще одно допущение, а именно, что диссипативный разогрев пренебрежимо мал, то элементарный тепловой баланс для поверхности раздела фаз примет вид [см. уравнение (9.9-13)]:

$$k_m \frac{T_b - T_m}{\delta} = \rho_s v_{sy}[\lambda + C_s(T_m - T_0)] \tag{9.9-10}$$

где T_0 — начальная температура твердой фазы.

Подставляя (9.9-9) в (9.9-10), получим описывающее процесс окончательное уравнение:

$$v_{sy} = \frac{0{,}6787}{R}\left(\frac{F_N - \pi P_0 R^2}{\mu}\right)^{1/4}\left\{\frac{k_m(T_b - T_m)}{\rho_s[\lambda + C_s(T_m - T_0)]}\right\}^{3/4} \tag{9.9-11}$$

Производительность процесса плавления для данной геометрической конфигурации может быть легко вычислена по уравнениям (9.9-11) и (9.9-1).

Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов. Скорость плавления увеличивается при увеличении полной силы F_N, но только в степени $^1/_4$. Причиной этого является то, что с увеличением силы толщина пленки уменьшается, при этом возрастает скорость плавления. Но чем тоньше пленка, тем большее давление необходимо, чтобы выдавить расплав. Зависимость скорости плавления от температуры нагретого стержня близка к линейной. Обратно пропорциональная зависимость от R является, по-видимому, наиболее важным результатом с точки зрения конструктора. Если бы учитывался вязкостный диссипативный разогрев, то некоторые из этих выводов пришлось бы пересмотреть.

Стаммерс и Бик [36] для проверки адекватности описанной теоретической модели провели ряд экспериментов, используя полиэтилен и полиоксиметилен. Линейная зависимость между $v_{sy}/F_N^{1/4}$

и $[(T_b - T_m)^3/\mu]^{1/4}$, следующая из уравнения (9.9-11), полностью подтвердилась, а наклон прямых, рассчитанных по этому уравнению, хорошо согласовывался с экспериментальными данными.

9.10. Диссипативный разогрев и плавление при смешении

Из предыдущих разделов видно, как много усилий было потрачено на объяснение механизмов плавления при теплопроводности. В частности, открытие относительно упорядоченного плавления при теплопроводности с вынужденным удалением расплава за счет движения стенки, наблюдаемое в большинстве одночервячных экструдеров (разд. 12.1), стало темой многих теоретических исследований. Это объясняется, во-первых, тем, что одночервячные экструдеры играют очень важную роль в процессах переработки, и, во-вторых, тем, что этот способ плавления относительно прост для теоретического изучения. В то же время другие способы плавления оставались теоретически не исследованными. Таким образом, хотя диссипативный разогрев и плавление при смешении, как указано в разд. 9.1, имеют большое практическое значение, им в теоретическом плане не уделялось достаточного внимания. В этом разделе предпринята попытка качественного рассмотрения возможных явлений при диссипативном разогреве и плавлении при смешении. Однако для того чтобы подтвердить и полностью исследовать эти механизмы и в конечном итоге сформулировать их в виде математических моделей, необходима большая экспериментальная работа.

Рассмотрим закрытый смеситель непрерывного действия (см. разд. 1.1 и рис. 11.4, 11.5 и 11.24), питаемый гранулами полимера обычной формы. Все контактирующие стенки нагреты, поэтому часть полимера плавится за счет теплопроводности при контакте с этими поверхностями. Однако главным источником энергии для разогрева и плавления является механическая энергия, подводимая через валы роторов и превращающаяся в тепло из-за непрерывной деформации сдвига и перемещения загруженного сыпучего полимерного материала.

Как показано в разд. 9.1, механическая энергия превращается в тепло различными способами: деформацией отдельных частиц, трением между частицами и диссипативным разогревом в областях расплава. В процессе плавления последний способ становится доминирующим. Интенсивное перемешивание распределяет вновь образовавшийся расплав по всему материалу. Расплав, контактируя с твердыми частицами полимера, охлаждается сам и в то же время нагревает и расплавляет поверхностные слои частиц. Следовательно, частицы полимера, находящиеся в смесителе, постепенно превращаются сначала в термически (и реологически) негомогенную, частично расплавленную массу, а в конце концов — в гомогенный расплав. В смесители типа Бенбери новую порцию материала загружают с небольшим количеством расплавленного и перемешанного

полимера, взятого от предыдущей порции. Такая практика загрузки, очевидно, ведет к ускорению описанных выше явлений.

Одним из ключевых элементов такого способа плавления является способность системы диссипировать механическую энергию при высоких скоростях и распределять ее равномерно по всему объему. В закрытых смесителях это достигается за счет определенной конфигурации роторов (и корпуса), которые подвергают полимер различным деформациям — сдвигу, растяжению, сжатию. В смесителях типа Бенбери верхний затвор способствует запрессовыванию полимера в пространство между роторами, в котором он подвергается интенсивному деформированию. Форма ротора выбрана такой, чтобы деформации равномерно распределялись по всему объему смешиваемого материала.

Другой метод реализации описанного способа плавления осуществлен в одночервячных экструдерах и других машинах подобной конфигурации, в которых деформация материала является следствием напряжений сдвига, вызванных движением стенок. В частности, в червячных экструдерах, которые спроектированы и работают таким образом, что в зонах питания червяка (см. разд. 12.1) развиваются очень высокие давления, наблюдаются более высокие скорости плавления, чем те, которые предсказываются моделями плавления, основанными на анализе плавления по механизму теплопроводности с принудительным удалением расплава за счет движения стенок.

Очень высокие давления выполняют две функции: а) вызывают деформацию частиц, трение между частицами и таким образом нагревают и, возможно, спекают частицы полимерного материала; б) создают очень высокие напряжения сдвига на движущейся стенке, которые передаются сжатой пробке и могут вызвать внутренний сдвиг, деформацию пробки и в конечном итоге постоянную деформацию смеси твердой фазы и расплава.

Если на движущейся стенке образуется пленка расплава, то он заполняет свободное пространство между частицами, создавая внутреннюю «смазку» и описанные выше условия плавления, что и приводит к резкому возрастанию деформации пробки. Следовательно, механическая энергия при таком способе плавления диссипируется не в тонкой пленке расплава при ограниченной скорости сдвига, а во всем объеме пробки при больших скоростях.

Теоретический анализ такого способа плавления затруднен, потому что необходимо рассматривать не только вопросы теплопроводности, но и распределение напряжений в сжатой пробке, состоящей из отдельных частиц полимера при неодинаковой температуре и сложной внешней нагрузке. Как указывалось в разд. 8.9, анализ даже сравнительно простой схемы нагружения изотермической пробки представляет значительные трудности. Тем не менее, поскольку преимущества диссипативного разогрева и плавления при смешении, характеризующегося высокими скоростями и низкой температурой расплава, очевидны, необходимо в ближайшем будущем разработать методы для его теоретического анализа.

Задачи

9.1. **Решение задач теплопроводности методом замены переменных.** Покажите, что уравнение в частных производных

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению (9.3-4) при введении новой переменной $\eta = Cx t^m$, где C и m — константы.

Заметьте, что переменные объединяются так, что $T = f(\eta)$, где $\eta = F(x, t)$. Используя цепное правило, определить последовательно выражения для $\partial T/\partial t$, $\partial T/\partial x$ и $\partial^2 T/\partial x^2$, используя выражения для $\partial \eta/\partial t$, $\partial \eta/\partial x$ и $\partial^2 \eta/\partial x^2$.

9.2. **Циклические температурные граничные условия.**

1. Решите задачу о теплопередаче в полуограниченном твердом теле с постоянными свойствами при циклическом изменении температуры на поверхности тела:

$$T(0, t) = T_0 + A\cos(\omega t)$$

2. Покажите, что при большом t относительная амплитуда температуры $A_r = A(x)/A(0)$ определяется выражением $A_r = \exp(-x\sqrt{\pi}/x_0)$, где $x_0 = \sqrt{2\pi\alpha/\omega}$. Если время теплопередачи равно периоду колебания внешней температуры $2\pi/\omega$, то x_0 хорошо оценивает глубину проникновения тепла.

3. Определите глубину проникновения тепла при периоде колебаний температуры 100 с для ПЭНП, который имеет коэффициент температуропроводности $\alpha = 7 \cdot 10^{-8}$ м^2/с.

9.3. **Ротационное прессование.** Троун с сотрудниками исследовали теоретически и экспериментально проблемы теплопередачи, связанные с ротационным прессованием порошков полимеров. Одна из моделей теплопередачи, которую они рассмотрели, приведена на рис. 9.16 *. Нижняя область цилиндра представляет собой резервуар для порошка полимера, который вращается как твердое тело при вращении пресс-формы. Когда порошок достигает точки R, то частицы порошка скатываются к точке C, где порошок снова нагревается горячей стенкой формы. Время контакта в каждом «цикле» — это время, необходимое для поворота формы от C к R. Во время движения порошок перемешивается и становится термически однородным.

Показать, используя метод Гудмана [5] и температурный профиль вида

$$T(x, t) = T_s\left(1 - \frac{x}{\delta(t)}\right)^3$$

что глубина проникновения $\delta(t)$ определяется выражением

$$\delta(t) = \frac{2\sqrt{6\alpha_s}}{T_\infty(1 - e^{-\beta t_2}) + T^*}\left[t_c\left(T_\infty^2 + 2T_\infty T^* + T^{*2}\right) + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{2T_\infty^2}{\beta} + \frac{2T_\infty T^*}{\beta}\right)(e^{-\beta t_2} - e^{-\beta t_1}) - \frac{T_\infty^2}{2\beta}(e^{-2\beta t_2} - e^{-2\beta t_1})\right]^{1/2}$$

где $T_s = T(0, t) = T_\infty(1 - e^{-\beta t}) + T^*$; T_∞ — заданная температура нагревательной печи; β — характеристическое время нагрева пресс-формы внешним теплоносителем (паром), определяемое экспериментально; T^* — начальная температура порошка; $t_c = t_2 - t_1$ — время контакта; $\alpha_s = \alpha$ при $x = 0$.

9.4. **Диэлектрический нагрев.** При диэлектрическом нагреве мощность тепловыделений в единице объема при напряжении Fe и частоте f равна:

$$G = 54{,}5 \cdot 10^{-8} f \mathscr{F}^2 k' \operatorname{tg}\delta$$

---

* *M. Anandha Rao, J. L. Throne*, «Principles of Rotational Molding», Polym. Eng. Sci., **12**, 237 (1972).

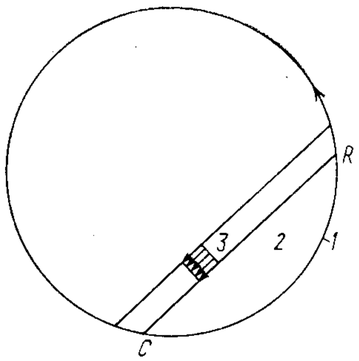


Рис. 9.16. Схема процесса ротационного формования: *1* — вращающийся цилиндр; *2* — неподвижный порошок; *3* — поток скатывающегося порошка.

где G — скорость теплообразования [Дж/(см^3·с)]; k' — диэлектрическая постоянная; δ — тангенс потерь (см. разд. 6.4).

Решите задачу одномерной нестационарной теплопроводности в полуограниченном стержне с постоянными свойствами при диэлектрическом нагреве с интенсивностью G. В начальный момент стержень имеет одинаковую во всех точках температуру T_0, которая поддерживается постоянной на двух гранях ($x = \pm b$).

$$\left(\textit{Ответ:}\quad T - T_0 = \frac{G}{2k}\left\{(b^2 - x^2) - \frac{32b^2}{\pi^3}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^3}\times\right.\right.$$

$$\left.\left.\times \exp\left[\frac{-\alpha\,(2n+1)^2\,\pi^2 t}{4b^2}\right]\sin\left[\frac{(2n+1)\,\pi}{2}\left(1+\frac{x}{b}\right)\right]\right\}.\right)$$

9.5. **Фрикционная сварка.** Необходимо сварить два листа ПММА за счет тепла трения. Определить нормальное давление, необходимое для того, чтобы повысить температуру поверхности контакта от 25 до 120 °С за 1 с. Относительная скорость листов 10 см/с. Коэффициент теплопроводности ПММА 0,2 Дж/(м·с·К), коэффициент температуропроводности $9\cdot10^{-8}$ м^2/с и коэффициент трения 0,5.

9.6. **Теоретическая модель нанесения покрытия в псевдоожиженном слое.** При нанесении покрытия в псевдоожиженном слое нагретая металлическая поверхность погружается в псевдоожиженный порошок полимера, который нагревается и плавится на поверхности металла. Процесс подобен процессу нанесения покрытия при погружении, в котором применяются пластизоли. Гутфингер и Чен * рассмотрели одномерную задачу теплопроводности при покрытии плоского нагретого металлического тела с постоянной температурой стенки T_W порошком с температурой T.

1. Покажите, что уравнение теплового баланса, а также начальные и граничные условия при постоянных свойствах порошка имеют вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha\,\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

$$T\,(0,\ t) = T_w;\quad T\,[X\,(t),\ t] = T_m$$

$$-k\,\frac{\partial T}{\partial x}\bigg|_X = h\,(T_m - T_\infty) + [\rho C_p\,(T_m - T_\infty) + \lambda]\,\frac{dX}{dt}$$

где $X\,(t)$ — толщина расплавленного покрытия.

2. Предполагая, что температурное поле $X\,(t)$ определяется уравнением

$$T\,(x,\ t) = a\,(t) + b\,(t)\cdot(X - x) + c\,(t)\cdot(X - x)^2$$

определите a, b, c, используя дифференциальные уравнения, граничные и начальные условия. Это приведет к расчетному уравнению процесса:

$$t = \int_0^{X(t)} \frac{\Delta T_m + \frac{1}{3}\,\Delta T_w + G/3 + (k\zeta/3)\,L\,(\zeta)}{(2\alpha\,\Delta T_w)/\zeta - \Delta T_w h/(\rho C_p) - \alpha G/\zeta}\,d\zeta$$

* *C. Gutfinger., W. H. Chen.*, Int. J. Heat Mass Transfer, **12,** 1097 (1969).

где $\Delta T_w = T_w - T_m$; $\Delta T_m = T_m - T$; $G = \dfrac{-D + (D^2 + 4\,\Delta T_w k E)^{1/2}}{2k}$;

$$E = 2\alpha\rho C_p\,\Delta T_m + \lambda;$$

$$D = E - Xh\,\Delta T_m;\quad L\,(\zeta) = h\,\Delta T_m\zeta\left\{1 + [(E - \zeta h\,\Delta T_m)^2 + \right.$$

$$\left. + 4\,\Delta T_w k E]^{-1/2}\,(\zeta - E) - [-(E - \zeta h\,\Delta T_m) + ((E - \zeta h\,\Delta T_m)^2 + 4\,\Delta T_w k E)^{1/2}]\right\}.$$

Таким образом, толщина покрытия как функция времени может быть получена численным или графическим интегрированием. Когда знаменатель подынтегрального выражения равен нулю, время для любого значения X равно бесконечности, т. е. рост покрытий прекращается.

9.7. **Нанесение покрытия на изделие в псевдоожиженном слое.** На прямоугольное металлическое изделие размером 0,5 × 50 × 10 см необходимо нанести равномерное покрытие из порошка ПВХ толщиной 0,01 см в псевдоожиженном слое. Температура псевдоожиженного слоя 20 °С, начальная температура металла 150 °С.

1. Предполагая, что потери тепла в результате конвекции в псевдоожиженном слое отсутствуют, определите, насколько снизится температура металла при получении покрытия заданной толщины [$\rho = 7{,}86$ г/см^3, $C_p = 0{,}42$ Дж/(г·К)]. Граничные условия аналогичны условиям, приведенным в задаче 9.6 *.

2. Оцените влияние потерь тепла путем конвекции на уменьшение температуры металла.

9.8. **Формование толстых листов из полимеров.** Формование толстых листов из непластицированных аморфных полимеров (например, ПВХ) затруднено из-за частого появления пустот при охлаждении. По этой причине такие изделия иногда получают прессованием нескольких тонких экструдированных листов между нагретыми пластинами в гидравлических прессах.

Пользуясь рис. 9.5, определите время, необходимое для сплавления 20 листов ПВХ толщиной 0,05 см с начальной температурой 20 °С при прессовании их между двумя нагретыми пластинами, которые имеют постоянную температуру 150 °С. Используйте теплофизические данные, приведенные в гл. 5 и Приложении. Рассмотрите вопрос о термической деструкции, пользуясь рис. 9.1. В частности, определите, будет ли протекать термическая деструкция в каком-нибудь из слоев листа.

9.9. **Охлаждение провода с полиэтиленовой изоляцией **.** Рассмотрим медный проводник диаметром 0,406 см, покрытый методом экструзии изоляционным материалом; наружный диаметр 1,57 см (провод первого трансатлантического кабеля). Провод нагревается до температуры экструзии 211,1 °С и поступает в ванну с водой, температура которой 26,7 °С, со скоростью 12,8 м/мин. Предполагая равномерное распределение температур в меди, так как ее теплопроводность приблизительно в 2000 раз больше, чем теплопроводность ПЭ, решите задачу теплопроводности при охлаждении изолированного провода. Коэффициент теплопередачи равен 2839 Дж/(м^2·с·К), а теплофизические свойства ПЭ приведены на рис. 9.17.

9.10. **Нагрев адиабатическим сжатием.** Было показано, что плавление полимеров адиабатическим сжатием возможно для таких процессов, как литье под давлением [2]. Рассмотрите этот метод, оценив порядок величин членов уравнения теплового баланса для аморфных (например, ПС) и частично-кристаллических (например, ПЭНП) полимеров. Используйте данные из Приложения А.

* *N. Abuaf and C. Gutfinger*, Int. J. Heat Mass Transfer, **16,** 213 (1973).
** *R. D. Biggs and R. P. Guenther*, Modern Plastics, 1963, 126 (May).

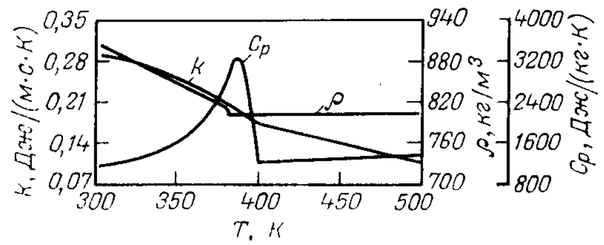


Рис. 9.17. Температурная зависимость плотности ρ, коэффициента теплопроводности k и теплоемкости C_p полиэтилена.

9.11. **Необходимость отвода расплава при нагреве за счет теплопроводности.** Расплав отводят из зоны плавления, чтобы избежать термической деструкции, уменьшая время пребывания расплава в области с высокой температурой, предотвратить дальнейшее выделение тепла во всем объеме расплава за счет диссипативного разогрева и способствовать ламинарному смешению и термической гомогенности расплава.

Сравните эффективность плавления и стабильность расплава полимера для процесса плавления ПВХ без отвода и с отводом расплава. Брус из ПВХ размером $8\times8\times2$ см при 20 °С необходимо расплавить металлической поверхностью, нагретой до 200 °С. Отвод расплава осуществляется движением нагретой поверхности со скоростью 1 см/с. Используйте данные, приведенные на рис. 9.1 и в Приложении А. Возьмите средние значения для ρ, k и C_p ниже и выше T_g.

9.12. **Спекание гранул ПС.** Рассчитайте скорость спекания гранул ПС диаметром 0,2 см, полученных суспензионной полимеризацией. Температура процесса спекания 180 °С. Используйте константы степенного закона для немодифицированного ПС, приведенные в Приложении А. Поверхностное натяжение расплава может быть принято равным $32{,}4\cdot10^{-3}$ Н/м*.

9.13. **Течение и теплопередача в пленке при отводе расплава.** Сформулируйте математически взаимосвязанные задачи теплопроводности и течения в процессе отвода расплава из зоны плавления (в простом сдвиговом течении) при нагреве листа полимера, считая x направлением отвода расплава, а y — направлением основного градиента температуры, приняв v_x и v_y неравными нулю [так как $\delta = \delta(x)$] и учитывая конвективный поток тепла в направлении оси x. Предположите, что полимер имеет кристаллическую структуру с постоянными средними значениями ρ, k, C_p.

9.14. **Теплопередача при формовании раздувом.** Рассмотрите процесс формования раздувом (см. рис. 1.17). Цилиндрическая заготовка из ПЭВП длиной 20 см, с наружным диаметром 4 см и толщиной стенок 0,3 см при температуре 200 °С подается из плунжерной литьевой машины возвратно-поступательного действия в цилиндрическую бутылочную форму (диаметр бутылки 10 см, длина 15 см), температура которой 15 °С, и раздувается холодным воздухом с температурой 5 °С.

1. Решите задачу теплопроводности, используя значения ρ, k и C_p, приведенные в Приложении А. Коэффициент теплоотдачи полимер—воздух равен 42 кДж/(м^2·ч·К).

2. Рассмотрите влияние результирующего температурного поля на скорость кристаллизации (см. рис. 3.12).

9.15. **Теплопроводность при грануляции в воде.** При грануляции в воде струи расплава экструдируются в ванну с водой и режутся ножом, вращающимся с большой скоростью, на гранулы. Головка с таким устройством показана на рис. 12.1. Рассмотрите процесс получения гранул ПЭНП экструзией при температуре 200 °С в ванну с водой при температуре 10 °С и последующей резкой жилы на кусочки размером $L = D = 0{,}4$ см.

1. Сформулируйте общую задачу теплопроводности.

2. Определите время пребывания в ванне, необходимое для охлаждения центра гранулы до 70 °С, принимая коэффициент теплопроводности на поверхности вода—полимер бесконечно большим. Используйте рис. 9.8 и данные Приложения А.

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Erwin and N. P. Suh*, «A Method for the Rapid Processing of Thermoplastic Articles», Polym. Eng. Sci., **16**, 841—847 (1976).
2. *G. Menges and W. Elbe*, «Untersuchungen des Einzugsand Plastifizierverhaltens von Schneckenspritzgiessmachinen», Beitrag zum 5, Kunstofftechnischen Kolloquium des Institut für Kunstoffverarbeitung, Aachen, 1970.
3. *T. K. Ross*, «Heat Transfer to Fusible Solids», Chem. Eng. Sci., **1**, 212—215 (1952).
4. *E. R. G. Eckert and R. M. Drake, Jr.*, Analysis of Heat Transfer, McGraw-Hill, New York, 1972: (a) p. 219; (b) p. 157; (c) p. (12).

* Теория адгезии в монографии *H. Schonhorn*, Theory of Adhesive Joints, N. M. Bikales, Ed., Wiley, New York, 1971.

5. *T. R. Goodman*, «Application of Integral Methods for Transient Nonlinear Heat Transfer», in Advances in Heat Transfer, Vol. I, T. F. Irvine, Jr. and J. P. Hartnett, eds., Academic Press, New York, 1964, pp. 51—122.
6. *S. G. Bankoff*, «Heat Conduction or Diffusion with Change in Phase», in Advances in Chemical Engineering, Academic Press, New York, 1964, pp. 75—100.
7. *L. I. Rubinstein*, «The Stefan Problem», in Translation of Mathematical Monographs, Vol. 27, American Mathematical Society, Providence, R. I. 5, 1971.
8. *S. W. Churchill and L. B. Evans*, «Coefficients for Calculation of Freezing in Semi-Infinite Region», Trans. Am. Soc. Mech. Eng., J. Heat Transfer, 234—236. (1971).
9. *H. S. Carslaw and J. C. Jaeger*, Conduction of Heat in Solids, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1959.
10. *W. M. Rosenhow and J. P. Hartnett*, Handbook of Heat Transfer, McGraw-Hill, New York, 1973.
11. *J. Eisenberg and G. deVahl Davis*, «FDM Methods in Heat Transfer», in Topics in Transport Phenomena, C. Cutfinger, ed., Wiley, New York, 1975; G. E. Myers, Analytical Methods in Conduction Heat Transfer, McGraw-Hill, New York, 1971, Chapter 8.
12. *A. M. Clausing*, «Numerical Methods in Heat Transfer», in Advanced Heat Transfer, B. T. Chao, ed., University of Illinois Press, Urbana, 1969, pp. 157—216.
13. *G. M. Dusinberre*, Heat Transfer Calculations by Finite Differences, 2nd ed., International Textbook, Scranton, Pa., 1961.
14. *J. Crank and P. Nickolson*, Proc. Camb. Phil. Soc., **93**, 50 (1947).
15. *G. G. O'Brien, M. A. Hyman, and S. Kaplan*, J. Math. Phys., **29**, 223 (1951).
16. *R. D. Kersten*, Engineering Differencial Systems, McGraw-Hill, New York, 1969.
17. *C. Gutfinger, E. Broyer, and Z. Tadmor*, «Melt Solidification in Polymer Processing», Polym. Eng. Sci., **15**, 515 (1975).
18. *D. Rosenthal*, «The Theory of Moving Sources of Heat and Its Application Metal Treatment», Trans. Am. Soc. Mech. Eng., **68**, 849—866 (1946).
19. *G. C. Kuczynski, B. Neuville, and H. P. Toner*, «Study of Sintering of PMMA», J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2069—2077 (1970).
20. *M. A. Rao and J. L. Throne*, «Principles of Rotational Molding,» Polym. Eng. Sci., **12**, 237—250 (1972).
21. *J. L. Throne*, «Rotational Molding Heat Transfer — An Update», Polym. Eng. Sci., **16**, 257—264 (1976).
22. *J. F. Lonz*, «Sintering of Polymer Materials», in Fundamental Phenomena in the Material Sciences, Vol. 1, Sintering and Plastic Deformation, L. J. Bonis and H. H. Hausner, eds., Plenum Press, New York, 1964.
23. *D. M. Bigg*, «High Pressure Molding of Polymeric Powders», Society of Plastics Engineers 33rd Annual Technical Conference, Atlanta, May 5, 1975, pp. 472—476.
24. *G. S. Jayaraman, J. F. Wallace, P. H. Geil, and E. Baer*, «Cold Compaction Molding and Sintering of Polystyrene», Polym. Eng. Sci., **16**, 529—536 (1976).
25. *J. Frenkel*, J. Phys. (U. S. S. R.), **9**, 385 (1945).
26. *J. D. Eshelby*, Trans. Am. Inst. Mech. Eng., **185**, 806 (1949).
27. *D. H. Sundstrom and J. R. Lo*, «Softening Rates of Polystyrene Under Shear Conditions», Polym. Eng. Sci., **18**, 422 (1978).
28. *Z. Tadmor*, «Fundamentals of Plasticating Extrusion — A Theoretical Model for Melting», Polym. Eng. Sci., **6**, 185—190 (1966).
29. *Z. Tadmor, I. J. Duvdevani, and I. Klein*, «Melting Plasticating Extruders — Theory and Experiments», Polym. Eng. Sci., **7**, 198—217 (1967).
30. *Z. Tadmor and I. Klein*, Engineering Principles of Plasticating Screw Extrusion, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
31. *J. R. Vermeulen, P. M., Gerson, and W. J. Beek*, «The Melting of a Bed of Polymer Granules on a Hot Moving Surface», Chem. Eng. Sci., **26**, 1445—1455 (1971).
32. *D. H. Sundstrom and Chi-Chang Young*, «Melting Rates of Crystalline Polymers Under Shear Conditions», Polym. Eng. Sci., **12**, 59—63 (1972).
33. *E. M. Mount*, «The Melting of High Density Polyethylene on a Heated, Moving Metal Surface — A Comparison of Experimental and Theoretical Results», M. S. thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, N. Y., May 1976.

34. *J. R. A. Pearson*, «On the Melting of Solids Near a Hot Moving Interface, with Particular Reference to Beds of Granular Polymers», Int. J. Heat Mass Transfer, **19**, 405—411 (1976).
35. *T. R. Fuller and A. L. Fricke*, «Thermal Conductivity of Polymer Melts», J. Appl. Polym. Sci., **15**, 1729—1736 (1971).
36. *E. Stammers and W. J. Beek*, «The Melting of a Polymer on a Hot Surface», Polym. Eng. Sci., **9**, 49—55 (1969).

Глава 10
СОЗДАНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ПЕРЕКАЧИВАНИЕ РАСПЛАВА

Создание давления и перекачивание расплава характеризуют переработку полимеров больше, чем любая другая элементарная стадия. Особенности перерабатывающего оборудования в значительной степени определяются реологическими свойствами расплавов полимеров, и в частности их высокой вязкостью. Наряду с высокой производительностью это является причиной, обусловливающей необходимость работы с относительно большими давлениями. Обычно применяют давления экструзии до 50 МПа и давления впрыска при литье под давлением — до 100 МПа. В гл. 9 было показано, что высокая вязкость полимеров неизбежно приводит к существенному диссипативному разогреву во время течения. Это обстоятельство в совокупности с низкой теплопроводностью полимеров заставляет использовать в конструкциях перерабатывающего оборудования мелкие каналы, позволяющие эффективно регулировать температуру расплава за счет теплообмена через наружные стенки. Кроме того, чувствительность полимеров к температурной и механической деструкции накладывает строгие ограничения на среднюю величину времени пребывания полимера в перерабатывающем оборудовании; этим объясняется преимущество машин с небольшой шириной функции распределения времен пребывания.

10.1. Классификация методов создания давления

Реакция жидкости на воздействие внешних сил описывается уравнением движения. Таким образом, системный подход к поиску всех возможных способов создания давления заключается в тщательном анализе уравнения движения

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla P - [\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}] + \rho \mathbf{g}$$

Следует отметить, что уравнение движения дает информацию только о градиенте давления в жидкости, а не об абсолютной величине гидростатического давления. Само давление определяется внешними условиями. Например, давление жидкости, находящейся в цилиндре, оснащенном плунжером, постоянно и определяется приложенной к плунжеру силой. Назовем этот метод создания давления «статическим сжатием», так как давление может поддерживаться без течения или без движения ограничивающих стенок. Величина

давления, получаемого этим методом, не зависит от реологических свойств жидкости, хотя, как правило, целью создания давления является течение, параметры которого определяются реологическими свойствами жидкости. Движение как результат внешнего механического воздействия, относящегося к типу «статического сжатия», характерно для перемещения сыпучих материалов, рассмотренного в разд. 8.11. Характерной особенностью такого течения является то, что подвижная наружная стенка перемещает часть находящейся в объеме жидкости. Этот метод создания давления широко используется при переработке полимеров, например, литьем под давлением, прессованием, экструзией с применением двухчервячных экструдеров с противоположно вращающимися червяками и шестеренчатого насоса.

Другим способом повышения давления в жидкости является создание внутреннего градиента давления. Уравнение движения показывает, что ненулевое значение градиента давления достигается в том случае, когда хотя бы одна из трех величин: $[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]$, $\rho\,(D\boldsymbol{v}/Dt)$ и ρg — имеет ненулевое значение. Первые две величины приобретают ненулевые значения только во время течения и деформаций, поэтому они связаны с динамическими методами создания давления.

Гравитационный член уравнения движения потенциально приводит к статическому методу создания давления, при котором используется сила тяжести, как это имеет место в случае операции разливки при литье.

Расплавы полимеров характеризуются очень высокими вязкостями, поэтому неудивительно, что методы создания давления, основанные на использовании величины $[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]$, которая пропорциональна вязкости, приобрели большое практическое значение при переработке полимеров. Очевидно, что чем выше вязкость, тем больший градиент давления может быть получен. Таким образом, высокая вязкость расплавов полимеров особенно ценна для создания давления. Устройства для создания давления, или насосы, предназначены для генерации давления (в противовес потере давления при течении по трубам). Эта цель может быть достигнута только при помощи движущейся наружной поверхности, которая соскребает расплав, что приводит к созданию течения, вызываемого трением стенок (разд. 8.13). Характерной чертой этого вязкостного динамического метода создания давления является то, что наружная поверхность движется независимо от движения расплава. Одночервячная экструзия, каландрование и вальцевание иллюстрируют практическое значение этого метода создания давления.

Вязкостный динамический метод создания давления не является единственным методом, основанным на использовании величины $[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]$. Из уравнения (6.3-5) видно, что существование первоначальных разностей нормальных напряжений в расплаве полимера может также приводить к ненулевому значению величины $[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]$. Анализ с помощью этого уравнения работы дискового экструдера Вайссенберга показывает, что этот член обусловливает появление избыточ-

ного давления. С инерционным членом $\rho (D\boldsymbol{v}/Dt)$ практически связан наименее существенный источник избыточного давления. Однако и он играет важную роль в процессах переработки полимеров (например, при центробежном литье и виброформовании).

В заключение отметим, что в принципе любое уменьшение плотности создает избыточное давление в замкнутой системе. При литье ячеистых изделий или при формовании пенополиуретана создается давление, необходимое для заполнения формы расплавом полимера.

Хотя уравнение движения и дает информацию о возможных способах создания повышенного давления, выбор реальных конструкций, с помощью которых можно обеспечить эффективное использование этих принципов, а также выбор граничных условий для решения уравнения движения являются предметом творческого инженерного подхода к решению задач конструирования оборудования для переработки конкретного полимера.

10.2. Динамические способы создания давления за счет сил вязкого трения (течение между параллельными пластинами)

Простейшая геометрическая система, которой можно воспользоваться для теоретического анализа возможностей создания давления за счет сил вязкого трения, состоит из двух параллельных пластин, одна из которых движется относительно другой (рис. 10.1). Эта простейшая система имеет все существенные черты вязкостного способа создания давления.

Пусть расплав полимера заполняет щель между пластинами, которые находятся на расстоянии H друг от друга. Поскольку верхняя пластина приведена в движение в направлении z с постоянной скоростью V_0, она увлекает за собой прилегающий слой жидкости, который в свою очередь смещает слой жидкости, находящийся под ним. Следовательно, импульс силы или количество движения передается перпендикулярно потоку в направлении, противоположном положительному направлению оси y. Через сравнительно короткий промежуток времени в потоке возникнет устойчивый профиль скоростей. Прежде чем рассмотреть полученные профили скоростей,

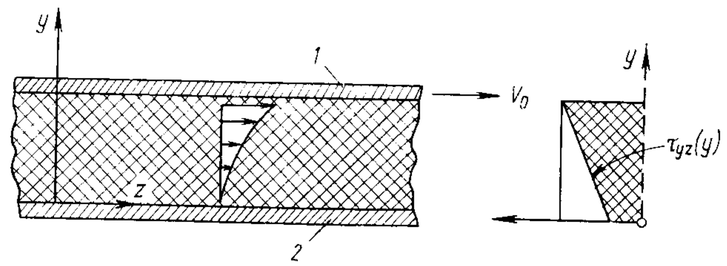


Рис. 10.1. Схематическое изображение геометрических условий течения между параллельными пластинами (профиль скорости для конкретного положительного градиента давления ($dP/dz > 0$) показан между пластинами, а $\tau_{yz}(y) < 0$ — справа: *1* — подвижная пластина; *2* — неподвижная пластина.

величину напряжений сдвига и градиенты давления, необходимо более полно охарактеризовать геометрию течения.

Примем, что пластины не ограничены в направлении x и имеют достаточную длину в направлении z, благодаря чему можно пренебречь эффектами на входе и выходе. Другими словами, примем, что полностью установившийся профиль скоростей существует по всей длине оси z. Математически это условие описывается как $\partial v_z/\partial z = 0$. На выходе, расположенном на достаточном удалении от входа, поместим «вентиль» или «головку». Манипулирование этим вентилем дает возможность управлять расходом. Если закрыть вентиль, то полная производительность снизится до нуля, и локальные градиенты давления, как и давление у вентиля, достигнут максимальных величин. Это условие относится к ситуации «закрытый выход». В другом экстремальном случае — при полностью открытом вентиле — производительность достигает максимального значения и градиенты давления падают до нуля. Ситуация «открытого выхода» в этом случае соответствует течению при чистом сдвиге, при котором давление на выходе равно давлению на входе.

Ньютоновские жидкости

Теперь, когда рассмотрен физический механизм течения, перейдем к математическому решению проблемы при следующих допущениях: а) течение ламинарное; б) течение изотермическое; в) на стенках нет проскальзывания жидкости; г) жидкость ньютоновская и несжимаемая; д) гравитационные силы пренебрежимо малы; е) течение полностью установившееся, т. е. $\partial v_z/\partial z = 0$.

Предполагается отсутствие течения в направлениях x и y, следовательно, $v_x = v_y = 0$. Искомая составляющая скорости v_z является функцией только y. Три компоненты уравнения движения принимают вид:

$$\partial P/\partial x = 0 \quad (10.2\text{-}1) \qquad \partial P/\partial y = 0 \quad (10.2\text{-}2)$$

$$\partial P/\partial z = -\partial \tau_{yz}/\partial y \quad (10.2\text{-}3)$$

Из уравнений (10.2-1) и (10.2-2) можно заключить, что давление — функция только координаты z. Отметим, что в уравнении (10.2-3) левая часть является функцией только z, тогда как правая часть — функцией y. Это возможно только тогда, когда обе они равны константе. Таким образом, можно заключить, что градиент давления является постоянной величиной, т. е. давление повышается линейно с ростом z. Уравнение (10.2-3) может быть проинтегрировано для определения $\tau_{yz}(y)$:

$$\tau_{yz} = \tau_0 - \frac{dP}{dz} y \quad (10.2\text{-}4)$$

где τ_0 — представляет собой величину τ_{yz} у неподвижной стенки ($\tau_0 < 0$).

Напряжение сдвига постоянно по сечению щели при отсутствии градиента давления и является линейной функцией y при наличии градиента давления.

Для ньютоновской жидкости исходное уравнение (6.2-1) сводится в этом случае к виду:

$$\tau_{yz} = -\mu \frac{dv_z}{dy} \tag{10.2-5}$$

Подстановка (10.2-5) в (10.2-4) с последующим интегрированием и учетом граничных условий $v_z(0) = 0$ и $v_z(H) = V_0$ после оценки величины τ_0 приводит к следующему профилю скоростей:

$$\frac{v_z}{V_0} = \xi - 3\xi(1-\xi)\frac{H^2}{6\mu V_0}\frac{dP}{dz} \tag{10.2-6}$$

где $\xi = y/H$.

Профиль скоростей состоит из двух линейно суммируемых членов. Первый член зависит от движения верхней пластины, а второй является результатом существования перепада давления в направлении оси z. Форма профиля зависит от единственной безразмерной группы, физический смысл которой становится очевидным после получения уравнения расхода. Расход q на единицу ширины определяется путем интегрирования профиля скоростей по y:

$$q = \frac{V_0 H}{2} + \frac{H^3}{12\mu}\left(-\frac{dP}{dz}\right) = \frac{V_0 H}{2} + \frac{H^3}{12\mu}\frac{(-\Delta P)}{L} \tag{10.2-7}$$

где L — длина пластины *.

Первый член в правой части представляет собой расход в случае, когда в направлении течения нет изменения давления ($dP/dz = 0$); он возникает благодаря тому, что расплав увлекается движущейся пластиной, и называется расходом вынужденного течения:

$$q_d = V_0 H/2 \tag{10.2-8}$$

Второй член в уравнении (10.2-7) определяется исключительно градиентом давления. Он равен расходу под давлением между двумя неподвижными параллельными пластинами:

$$q_p = \frac{H^3}{12\mu}\left(-\frac{dP}{dz}\right) \tag{10.2-9}$$

Его называют потоком под давлением.

Таким образом, суммарный расход представляет собой алгебраическую сумму расходов в потоке вынужденного течения и потоке под давлением. Следует отметить, что это является следствием линейности исходного дифференциального уравнения (оно линейно потому, что приняты ньютоновский характер жидкости и изотермические условия течения). С помощью величин расходов можно установить, что безразмерная группа, определяющая форму профиля скоростей,

* Уравнение (10.2-7) является уравнением расхода при динамическом создании давления за счет сил вязкого трения при течении ньютоновский жидкости между параллельными пластинами, или уравнением для подбора или конструирования насоса. Оно выражает зависимость между q и ΔP через величины V_0 (рабочая переменная), H и L (конструктивные параметры) и μ (переменная, учитывающая свойства материала).

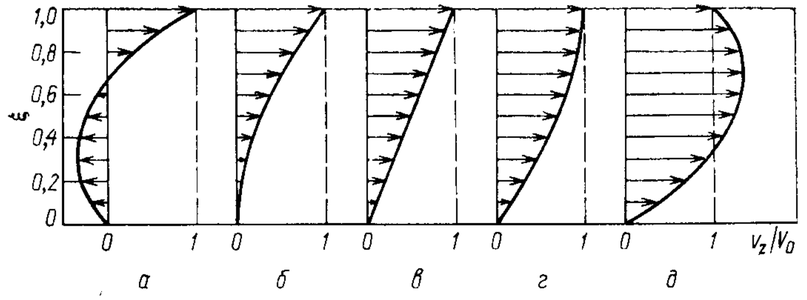


Рис. 10.2. Профили скоростей при течении ньютоновской жидкости между параллельными пластинами:
а: $q_p/q_d = -1$, $q = 0$ (закрытый выход); *б*: $q_p/q_d = -1/3$, $\dot{\gamma}_{yz}(0) = 0$; *в*: $q_p/q_d = 0$, $\dot{\gamma}_{yz} = V_0/H$ (течение, вызванное трением); *г*: $q_p/q_d = 1/3$, $\dot{\gamma}_{yz}(1) = 0$; *д*: $q_p/q_d = 1$, $q = 2q_d$.

представляет собой отношение потока под давлением к потоку вынужденного течения:

$$\frac{q_p}{q_d} = \frac{q - q_d}{q_d} = -\frac{H^2}{6\mu V_0}\frac{dP}{dz} \tag{10.2-10}$$

Значение безразмерной группы, равное —1, соответствует нулевому расходу, или закрытому выходу. Нулевое значение соответствует чистому вынужденному течению. Два других значения, представляющих особый интерес, определяются из профиля скоростей путем вычисления распределения скорости сдвига $\dot{\gamma}(\xi) = |\dot{\gamma}_{yz}(\xi)|$, где

$$\dot{\gamma}_{yz}(\xi) = \frac{dv_z}{dy} = \frac{V_0}{H}\left[1 + 3(1-2\xi)\frac{q_p}{q_d}\right] \tag{10.2-11}$$

Из этого уравнения следует: если безразмерная группа принимает значение $-1/3$, то скорость сдвига равна нулю у неподвижной пластины, а если она принимает значение $1/3$, то скорость сдвига равна нулю у подвижной пластины *. Когда безразмерная группа находится в этом интервале, профиль скоростей не имеет экстремума. Условие отсутствия экстремума, выраженное через составляющие общего расхода, будет иметь вид:

$$\frac{2q_d}{3} < q < \frac{4q_d}{3} \tag{10.2-12}$$

На рис. 10.2 представлены некоторые типичные формы профиля скоростей. Теперь преобразуем уравнение (10.2-7) с помощью уравнения (10.2-8):

$$\frac{dP}{dz} = \frac{12\mu}{H^3}(q_d - q) \tag{10.2-13}$$

Отсюда видно, что при течении между параллельными пластинами избыточное давление создается при условии $q_d > q$, т. е. при

* Положительное отношение q_p/q_d подразумевает существование отрицательного градиента давления (давление падает в положительном направлении). Такая ситуация возникает, когда давление на входе выше, чем на выходе. Это обычно для дозирующих зон червячных экструдеров (см. разд. 10.3).

условии, что расход вынужденного течения превышает фактический расход. Далее видно, что градиент давления пропорционален вязкости. Следовательно, очень высокая вязкость расплавов полимеров увеличивает возможность создания давления в системе. Кроме того, при неизменном суммарном расходе градиент давления с повышением скорости пластины, которая в реальных машинах является рабочей переменной, увеличивается. Более того, при постоянной величине q_d градиент давления обратно пропорционален величине H^3, которая в существующих устройствах подачи расплава является конструктивной переменной. Максимально возможный градиент давления получается при $q = 0$ (т. е. в случае «закрытого выхода»):

$$\left(\frac{dP}{dz}\right)_{\max} = \frac{6\mu V_0}{H^2} \qquad (10.2\text{-}14)$$

Общее приращение давления, которое можно получить в такой системе, равно произведению максимального градиента на текущую длину пластины. Из уравнения (10.2-7) следует, что для данного расхода имеется оптимальная величина $H = 3q/V_0$ и $(dP/dz)_{\max} = 2\mu V_0^3/(3q^2)$, обеспечивающая максимальное приращение давления. Из уравнений (10.2-5) и (10.2-6) можно получить профиль напряжений сдвига $\tau(\xi) = |\tau_{yz}(\xi)|$:

$$\tau_{yz}(\xi) = -\mu \frac{V_0}{H} - H\left(\xi - \frac{1}{2}\right)\frac{dP}{dz} \qquad (10.2\text{-}15)$$

Первый член в уравнении (10.2-15) представляет собой вклад вынужденного течения, а второй член — вклад потока под давлением. У движущейся пластины величина $\tau_{yz}(1)$ равна:

$$\tau_{yz}(1) = -\mu \frac{V_0}{H} - \frac{H}{2}\frac{dP}{dz} \qquad (10.2\text{-}16)$$

С помощью уравнений (10.2-13) и (10.2-8) последнее выражение может быть преобразовано к виду:

$$\tau_{yz}(1) = -\mu \frac{V_0}{H}\left[1 + 3\left(1 - \frac{q}{q_d}\right)\right] \qquad (10.2\text{-}16а)$$

Пример 10.1. Течение расплава полимера между параллельными пластинами. Пусть «насос» для подачи расплава состоит из параллельных пластин длиной 0,1 м, расположенных на расстоянии 0,005 м друг от друга. Верхняя пластина движется со скоростью 25 м/с. Между пластинами находится расплав полиамида, который при температуре течения и скорости сдвига ниже 100 $с^{-1}$ ведет себя как ньютоновская жидкость с вязкостью 82,7 Па·с. Требуется подсчитать максимальное давление на выходе, определить профили скорости сдвига и напряжения сдвига и расход для градиента давления, равного половине его максимального значения.

Р е ш е н и е. Максимальное давление находим по уравнению (10.2-14):

$$P_{\max} = \frac{0{,}1 \cdot 6 \cdot 0{,}25 \cdot 82{,}7}{(5 \cdot 10^{-3})^2} = 4{,}962 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Градиент давления при условии закрытого выхода составит:

$$\left(\frac{dP}{dz}\right)_{\max} = \frac{4 \cdot 962 \cdot 10^5}{0{,}1} = 4{,}962 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^3$$

Отношение q_p к q_d, рассчитанное по уравнению (10.2-10) для градиента давления, составляющего 0,5 от его максимального значения, равно:

$$\frac{q_p}{q_d} = -\frac{(5 \cdot 10^{-3})^2 4{,}962 \cdot 10^6}{6 \cdot 0{,}25 \cdot 82{,}7 \cdot 2} = -0{,}5$$

Это ожидаемый результат, что видно из сравнения уравнений (10.2-10) и (10.2-14). Профиль скорости сдвига $\dot{\gamma}(\xi) = |\dot{\gamma}_{yz}(\xi)|$, где $\dot{\gamma}_{yz}(\xi)$, рассчитывается из уравнения (10.2-11):

$$\dot{\gamma}_{yz}(\xi) = \frac{0{,}25}{0{,}005}[1 - 3 \cdot 0{,}5(1 - 2\xi)] = 50(3\xi - 0{,}5) \text{ с}^{-1}$$

Максимальная скорость сдвига у подвижной стенки составляет 125 $с^{-1}$, нулевого значения скорость сдвига достигает при $y = 0{,}1667$ Н, у неподвижной пластины она имеет величину 0,25 $с^{-1}$. Следовательно, скорость сдвига в зазоре между пластинами изменяется от нуля до 125 $с^{-1}$, т. е. лежит приблизительно внутри того интервала, в котором расплав ведет себя как ньютоновская жидкость. Распределение напряжения сдвига определяется либо по уравнению (10.2-15), либо простым умножением скорости сдвига на вязкость. Максимальное напряжение сдвига у подвижной пластины составляет $1{,}03375 \cdot 10^4$ Па. Окончательно расход из уравнений (10.2-7)—(10.2-10) может быть получен следующим образом:

$$q = q_d\left(1 + \frac{q_p}{q_d}\right) = \frac{0{,}25 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{2}[1 + (-0{,}5)] = 3{,}125 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{м})$$

Неньютоновские жидкости

Ранее был рассмотрен принцип создания давления при течении ньютоновской жидкости между параллельными пластинами. Однако в большинстве своем расплавы полимеров являются неньютоновскими жидкостями. Поэтому рассмотрим влияние неньютоновского поведения расплава на создание давления при этом виде течения. Поскольку наиболее важным в данном случае неньютоновским свойством является зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига, используем модель жидкости, описываемую степенным законом [1, 2]. Для рассматриваемого течения уравнение степенной жидкости будет иметь вид:

$$\tau_{yz} = -m\left|\frac{dv_z}{dy}\right|^{n-1}\frac{dv_z}{dy} \qquad (10.2\text{-}17)$$

Подставляя (10.2-17) в уравнение (10.2-3) и выражая его в безразмерной форме, получим:

$$\frac{d}{d\xi}\left(\left|\frac{du_z}{d\xi}\right|^{n-1}\frac{du_z}{d\xi}\right) = 6G \qquad (10.2\text{-}18)$$

Здесь $u_z = v_z/V_0$, а безразмерная величина G определяется как

$$G = \frac{H^{n+1}}{6mV_0^n}\frac{dP}{dz} \qquad (10.2\text{-}19)$$

Заметим, что в случае ньютоновской жидкости G становится равным $-q_p/q_d$ [уравнение (10.2-10)]. Уравнение (10.2-18) может быть проинтегрировано по ξ:

$$\left|\frac{du_z}{d\xi}\right|^{n-1}\frac{du_z}{d\xi} = 6G(\xi - \lambda) \qquad (10.2.20)$$

где $-6G\lambda$ — константа интегрирования.

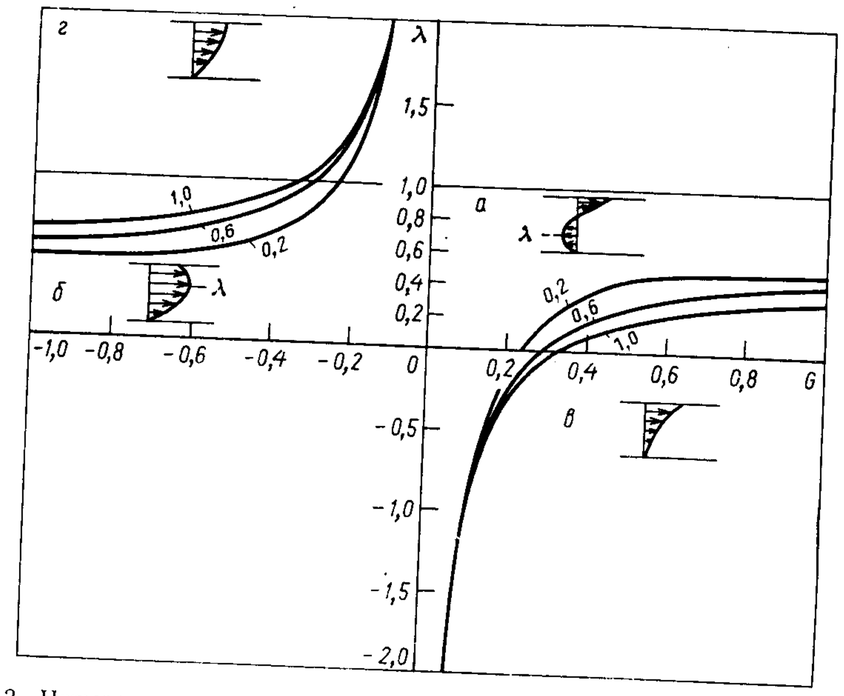


Рис. 10.3. Четыре случая решения уравнения (10.2-20), соответствующие четырем типам профиля скоростей:

а: $G > 0$; $dP/dz > 0$; $|G| \geqslant \frac{1}{6}(1+s)^n$; *б*: $G < 0$; $dP/dz < 0$; $|G| \geqslant \frac{1}{6}(1+s)^n$;

в: $G > 0$; $dP/dz > 0$; $|G| \leqslant \frac{1}{6}(1+s)^n$; *г*: $G < 0$; $dP/dz < 0$; $|G| \leqslant \frac{1}{6}(1+s)^n$.

Положение экстремума определяется значением λ. Кривые — решения уравнения (10.2-39) для $n = 1$, $n = 0{,}6$ и $n = 0{,}2$ (числа у кривых).

Преимущество записи константы интегрирования в таком виде состоит в том, что λ приобретает ясный физический смысл. Это координата того места, где скорость сдвига равна нулю, или точка расположения экстремума на профиле скоростей. Значение этой координаты необходимо знать для того, чтобы избавиться от знака абсолютной величины в уравнении (10.2-20).

В зависимости от величины G существуют четыре разновидности профиля скоростей, которые необходимо рассмотреть (рис. 10.3). В случаях *а* и *б* на профиле скоростей имеются экстремумы, которые находятся в точках, где $\xi = \lambda$. В первом случае градиент давления положительный ($dP/dz > 0$), во втором — отрицательный ($dP/dz < 0$). В случаях *в* и *г* на профиле скоростей нет экстремумов, так что λ здесь не имеет физического значения, хотя она все же указывает на местоположение экстремума математической функции, описывающей профиль скоростей. В случае *в* $\lambda < 0$, а в случае *г* $\lambda > 1$. В случаях *в* и *г* величина $\dot{\gamma}_{yz} = dv_z/dy$ положительна при всех режимах течения, в то время как в случаях *а* и *б* она изменяет свой знак при переходе через λ. Отметим, что в уравнении (10.2-19) величина G может быть положительной или отрицательной в зависимости от знака градиента давления. Следовательно, удобно ввести перемен-

ную, соответствующую знаку G и определяемую как [2]:

$$\operatorname{sign} G = G/|G| \tag{10.2-21}$$

Уравнение (10.2-20) теперь может быть переписано в форме *:

$$\left|\frac{du_z}{d\xi}\right|^{n-1}\frac{du_z}{d\xi} = 6\operatorname{sign} G\,|G|\,(\xi-\lambda) \tag{10.2-22}$$

Легко проверить, что для области $\xi \geqslant \lambda$ как для положительного, так и для отрицательного градиентов давления (т. е. для случаев *а* и *б*), уравнение (10.2-22) может быть записано в следующем виде:

$$\frac{du_z}{d\xi} = |6G|^s(\xi-\lambda)^s \operatorname{sign} G \tag{10.2-23}$$

где $s = 1/n$.

Аналогично, для $\xi \leqslant \lambda$ получаем:

$$\frac{dv_z}{d\xi} = -|6G|^s(\lambda-\xi)^s \operatorname{sign} G \tag{10.2-24}$$

Уравнения (10.2-23) и (10.2-24) можно проинтегрировать с учетом граничных условий $u_z(1) = 1$ и $u_z(0) = 0$, соответственно получая:

$$u_z = 1 - \frac{|6G|^s}{1+s}[(1-\lambda)^{1+s} - (\xi-\lambda)^{1+s}]\operatorname{sign} G;\ \xi \geqslant \lambda \tag{10.2-25}$$

$$u_z = \frac{|6G|^s}{1+s}[(\lambda-\xi)^{1+s} - \lambda^{1+s}]\operatorname{sign} G;\ \xi \leqslant \lambda \tag{10.2-26}$$

Поскольку скорость непрерывна для любого ξ, уравнения (10.2-25) и (10.2-26) эквивалентны при $\xi = \lambda$, что приводит к следующему уравнению относительно неизвестного λ:

$$\lambda^{1+s} - (1-\lambda)^{1+s} + \frac{1+s}{|6G|^s \operatorname{sign} G} = 0 \tag{10.2-27}$$

Значение G в уравнении (10.2-27) зависит от того, относится ли течение к случаю *а* или *б*.

Полагая $\lambda = 0$ для $G > 0$ и $\lambda = 1$ для $G < 0$, получаем следующее условие для существования экстремума внутри области течения $0 \leqslant \xi \leqslant 1$:

$$|G| \geqslant \frac{1}{6}(1+s)^n \tag{10.2-28}$$

Для ньютоновской жидкости уравнение (10.2-28) сводится к виду $|q_p/q_d| = |G| \geqslant 1/3$, полученному ранее [см. уравнение (10.2-12)]. Подставляя (10.2-27) в (10.2-25), можно записать одно уравнение для профиля скоростей при условии выполнения неравенства (10.2-28):

$$u_z = \frac{|6G|^s}{1+s}(|\xi-\lambda|^{1+s} - \lambda^{1+s})\operatorname{sign} G \tag{10.2-29}$$

* См. *Р. Б. Торнер*, Теоретические основы переработки полимеров. Химия, М., 1977, с. 118—128.

Обращаясь теперь к случаям *в* и *г*, где экстремума нет и $du_z/d\xi > 0$, отметим, что уравнение (10.2-22) может быть записано для $G > 0$ и $G < 0$ соответственно в виде:

$$\frac{du_z}{d\xi} = (6G)^s (\xi - \lambda)^s; \quad G > 0 \tag{10.2-30}$$

$$\frac{du_z}{d\xi} = (-6G)^s (\lambda - \xi)^s; \quad G < 0 \tag{10.2-31}$$

Интегрирование уравнений (10.2-30) и (10.2-31) с граничными условиями $u_z(0) = 0$ и $u_z(1) = 1$ приводит к следующим уравнениям профилей скоростей для случаев *в* и *г*:

$$u_z = \frac{(6G)^s}{1+s}[(\xi - \lambda)^{1+s} - (-\lambda)^{1+s}]; \quad G > 0 \tag{10.2-32}$$

где λ определяется соотношением

$$(-\lambda)^{1+s} - (1-\lambda)^{1+s} + \frac{1+s}{(6G)^s} = 0; \quad G > 0 \tag{10.2-33}$$

и

$$u_z = \frac{(-6G)^s}{(1+s)}[\lambda^{1+s} - (\lambda - \xi)^{1+s}]; \quad G < 0 \tag{10.2-34}$$

где λ определяется соотношением

$$\lambda^{1+s} - (\lambda - 1)^{1+s} - \frac{1+s}{(-6G)^s} = 0; \quad G < 0 \tag{10.2-35}$$

Полагая $\lambda = 0$ в уравнении (10.2-33) и $\lambda = 1$ в уравнении (10.2-35), находим условие для профилей скоростей без экстремумов в пределах заданного режима течения:

$$|G| \leqslant \frac{1}{6}(1+s)^n \tag{10.2-36}$$

Этот результат, конечно, предполагался на основе уравнения (10.2-28). Объемный расход на единице ширины можно определить, интегрируя уравнение профиля скоростей для каждого случая. Кроме того, уравнения для профиля скоростей и расхода, которые получаются после интегрирования профиля скоростей, могут быть сведены к единым выражениям следующего вида:

$$u_z = \frac{|6G|^s \operatorname{sign} G}{1+s}(|\xi - \lambda|^{1+s} - |\lambda|^{1+s}) + \frac{|\xi - \lambda|^{1+s} - |\lambda|^{1+s}}{|1-\lambda|^{1+s} - |\lambda|^{1+s}} \tag{10.2-37}$$

$$q = \frac{V_0 H |6G|^s \operatorname{sign} G}{(1+s)(2+s)}[(1-\lambda)|1-\lambda|^{1+s} + \lambda|\lambda|^{1+s} - (2+s)|\lambda|^{1+s}] \tag{10.2-38}$$

Значение λ может быть получено из следующего обобщенного выражения:

$$|\lambda|^{1+s} - |1-\lambda|^{1+s} + \frac{1+s}{|6G|^s \operatorname{sign} G} = 0 \tag{10.2-39}$$

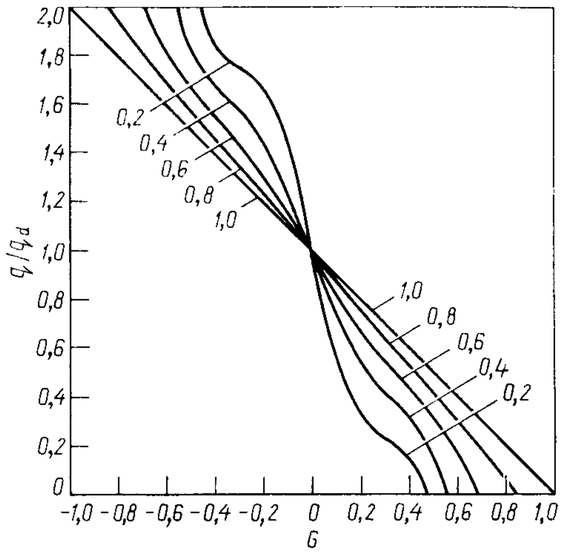


Рис. 10.4. Зависимость безразмерной производительности от безразмерного градиента давления, рассчитанная по уравнению (10.2-38) с показателем степени n в качестве параметра (течение расплава между параллельными пластинами). Числа у кривых — значение n.

В решении последнего уравнения относительно λ может содержаться множество корней, но необходимо помнить, что:

если $|G| \geqslant 1/6(1+s)^n$, то $0 \leqslant \lambda \leqslant 1$

если $|G| \leqslant 1/6(1+s)^n$ и $G > 0$, то $\lambda \leqslant 0$

если $|G| \leqslant 1/6(1+s)^n$ и $G < 0$, то $\lambda \geqslant 1$

Из рис. 10.3, на котором представлено решение уравнения (10.2-39) для трех значений n, также следует, что имеются четыре области существования решения. На рис. 10.4 показана зависимость безразмерного расхода от безразмерного градиента давления G, определяемая уравнением (10.2-38), где параметром является $s = 1/n$. Ясно заметна возрастающая нелинейность этой зависимости с увеличением отклонения от ньютоновского поведения. Особый интерес представляют точки изгиба на кривых.

Неизотермическое течение жидкости, свойства которой описываются степенной моделью

Подробное рассмотрение изотермического течения между параллельными пластинами позволяет глубже понять, как работают насосы, принцип действия которых основан на динамическом вязкостном способе создания давления. Однако в таких системах течение редко бывает изотермическим. Это объясняется двумя причинами: во-первых, расплав полимера является высоковязкой жидкостью, поэтому тепло генерируется во время течения; во-вторых, температура стенок канала не только неодинакова, но часто и непостоянна. Оба источника неизотермичности могут влиять на результирующий профиль скоростей, зависящий от температурной чувствительности вязкости (энергии активации вязкого течения). Для степенной модели жидкости эта зависимость может быть выражена в виде:

$$m = m_0 e^{-a(T-T_0)} \tag{10.2-40}$$

Когда $a = 0$, неоднородное температурное поле не влияет на профиль скоростей. При $a \neq 0$ уравнения движения и энергии связываются посредством приведенного выше выражения и должны решаться совместно.

Чтобы получить физическое представление о воздействии изменяющейся температуры на поле скорости, рассмотрим следующую простую задачу. Имеется установившееся вынужденное течение степенной жидкости с малым m_0 (т. е. незначительный диссипативный разогрев, или $\mathrm{Br} \to 0$) между двумя параллельными пластинами, одна из которых имеет температуру T_1, а другая T_0. Для такого случая уравнения движения и тепловой энергии сведутся в безразмерной форме к виду:

$$\frac{d}{d\xi}\left[\left(\frac{du_z}{d\xi}\right]^n e^{b\theta}\right] = 0 \tag{10.2-41}$$

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} = 0 \tag{10.2-42}$$

где

$$\theta = (T - T_0)/(T_1 - T_0)$$
$$b = -a\,(T_1 - T_0) \tag{10.2-43}$$

Граничные условия имеют вид: $\theta\,(0) = u_z\,(0) = 0$ и $\theta\,(1) = u_z\,(1) = 1$. Решая уравнения (10.2-41) и (10.2-42), получим следующие профили скоростей и температур:

$$u_z = \frac{1 - e^{-b'\xi}}{1 - e^{-b'}} \tag{10.2-44}$$

$$\theta = \xi \tag{10.2-45}$$

где $b' = -a\,(T_1 - T_0)/n$.

Заметим, что температурный профиль получился линейный, потому что в данном случае не учитывался диссипативный разогрев, а профиль скоростей имеет нелинейный вид в результате зависимости вязкости от температуры. Рис. 10.5 иллюстрирует влияние b' на профиль скоростей. Интегрирование профиля скоростей дает следующее выражение для расхода на единицу ширины потока:

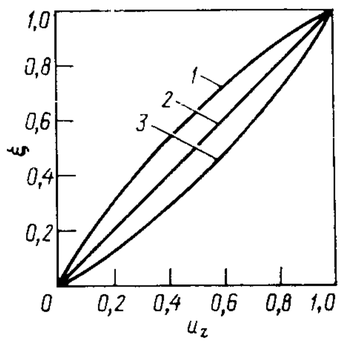
$$q_d = \frac{HV_0}{2} U_2 \tag{10.2-46}$$

Величина U_2 определяется как

$$U_2 = 2\,\frac{1 - b' - e^{-b'}}{b'\,(e^{-b'} - 1)} \tag{10.2-47}$$

и выражает количественный эффект наложения температурного профиля на профиль скоростей в случае вынужденного течения, вызванного относительным движением стенок. На рис. 10.6 приведен график функции U_2 от b' (здесь U_2 представляет собой отношение расхода вынужденного течения при $T_1 \neq T_0$ к расходу при изотермических условиях течения).

Анализируя рис. 10.5 и 10.6, отметим, что условие $T_1 > T_0$ (движущаяся пластина горячая) приводит к снижению расхода в вынужденном течении (и наоборот). Физическая причина этого состоит в постоянстве напряжения сдвига по всей высоте щели, но



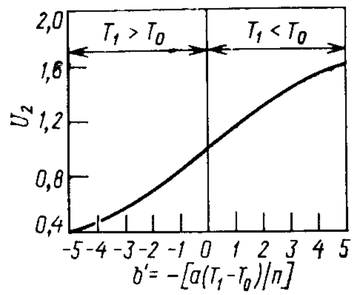


Рис. 10.5. Профили скоростей для течения расплава между параллельными пластинами при отсутствии градиента давления и линейном профиле температуры между пластинами (T_1 и T_0 — температуры подвижной и неподвижной пластин соответственно):
кривая *1*: $b' = -1$ $(T_1 > T_0)$; кривая *2*: $b' = 0$ $(T_1 = T_0)$; кривая *3*: $b' = 1$ $(T_1 < T_0)$.

Рис. 10.6. Зависимость фактора U_2 от b'.

поскольку вязкость при повышенной температуре пластины понижается, то соответственно повышается скорость сдвига. Во многих случаях влияние температуры может быть весьма значительным. В самом деле, если градиент температур очень велик, то расход может уменьшиться настолько, что движущаяся пластина будет как бы скользить по расплаву (как горячий нож скользит по маслу). И, наконец, отметим, что неньютоновские эффекты усиливают температурное воздействие, что, очевидно, связано с влиянием параметра b'.

Задача течения с учетом теплопроводности при отличающемся от нуля числе Бринкмана была аналитически решена Гэвисом и Лоренсом [4] для пластин с одинаковой температурой и адиабатического условия на неподвижной пластине (см. Задачу 10.6). Интересно заметить, что их результат содержит два значения для каждого приложенного напряжения сдвига у подвижной стенки (т. е. две различные скорости и два соответствующих температурных профиля удовлетворяют дифференциальному уравнению и граничным условиям). Однако решение должно быть единственным для заданной скорости подвижной пластины или для заданного числа Бринкмана.

10.3. Червячный насос

В предыдущем разделе было показано, как устройство простой геометрической конфигурации может служить сродством для увеличения давления в вязкой жидкости. Очевидно, что для использования этой идеи в практических целях должно быть найдено соответствующее инженерное решение. В самом деле, невозможно построить машину, состоящую из двух бесконечных пластин. Поэтому необходимо модифицировать эту идею, сделать ее пригодной для практики, однако без потери принципиальных преимуществ, т. е. требуется разработать насос, в котором для создания давления исполь-

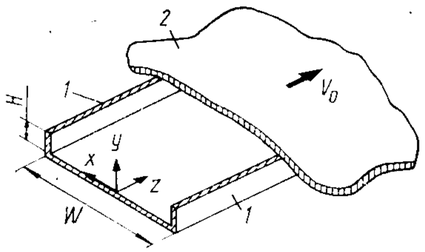


Рис. 10.7. Прямоугольный канал малой глубины, накрытой движущейся неограниченной пластиной:

1 — боковая стенка; *2* — движущаяся пластина.

зуется вынужденное течение, вызванное вязким трением о подвижную поверхность.

Сначала ограничим расплав на нижней пластине с помощью боковых стенок, создав мелкий прямоугольный канал шириной W (рис. 10.7). Пусть движущаяся верхняя пластина скользит по каналу с постоянной скоростью в направлении z вдоль канала. При условии малой глубины канала ($H/W \ll 1$) уравнения, полученные в предыдущем разделе, справедливы и для этой новой геометрии канала. Если это условие не выполняется, то необходимо модифицировать эти уравнения (чтобы принять в расчет градиенты скорости в направлении x), хотя основные выводы останутся теми же. Затем ограничим канал по длине, закроем вход и выход, образовав на входе питающее устройство, а на выходе формующее устройство (рис. 10.8). Ясно, что если обеспечить непрерывную подачу материала при низком давлении P_1 на входе, то устройство будет перекачивать расплав, повышая его давление до P_2, и экструдировать его через установленную на выходе головку. Таким образом, почти создан генератор давления или насос, только верхняя пластина все еще является «бесконечной». Избавиться от этого можно путем замены ее, например, неограниченной лентой. Такое решение, однако, вряд ли может иметь практическое воплощение для канала, заполненного горячим вязким расплавом. Более подходящий способ решения этой проблемы состоит в том, чтобы изогнуть канал в направлении z по дуге окружности. Тогда вращающийся цилиндр, надетый поверх искривленного канала, будет работать как «неограниченная» пластина, как это показано на рис. 10.9. Искривление только незначительно повлияет на профиль скоростей (фактически улучшая способность создавать давление) без искажения самой идеи *.

* Другим решением проблемы практического создания «неограниченной» пластины является использование поверхности плоского вращающегося диска и спирального канала. Расплав подается в центр устройства и выкачивается через выходное отверстие, которое может иметь любое радиальное расположение. Такое устройство уже предложено (пат. ФРГ 1032523).

Рис. 10.8. Канал ограниченного размера и малой глубины, накрытый движущейся неограниченной пластиной:

1 — вход расплава *2* — выход расплава; *3* — головка; *4* — экструдат.

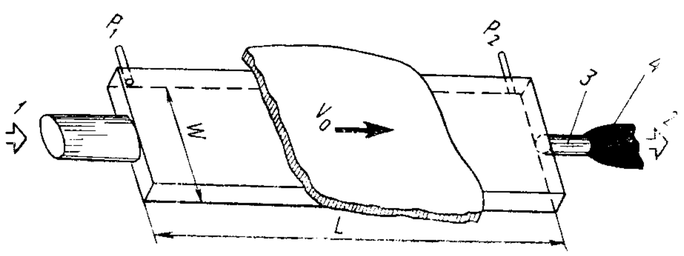
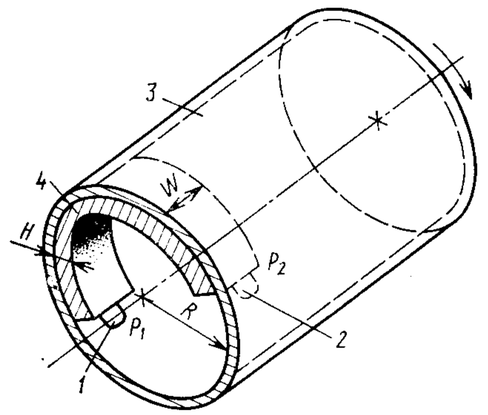


Рис. 10.9. Искривленный канал малой глубины, размещенный внутри вращающегося цилиндра (внутренняя поверхность цилиндра образует движущуюся бесконечную поверхность):

1 — вход расплава; *2* — выход расплава; *3* — вращающийся цилиндр; *4* — неподвижный канал.



Окружная скорость движущейся поверхности на рис. 10.9 может быть определена следующим образом:

$$V_0 = \pi DN \qquad (10.3\text{-}1)$$

где D — внутренний диаметр цилиндра; N — частота его вращения.

Изменив таким образом геометрию, получим машину, которая может быть построена и будет работать (хотя и будет еще иметь серьезные недостатки). Кроме того, уже имеется теоретическая модель устройства, которую можно использовать для оптимизации конструкции. Уравнение (10.2-7) представляет собой основу этой модели. После умножения удельного расхода на W для получения общей производительности и замены градиента давления на перепад давления между входом и выходом (поскольку градиент давления постоянен, эта замена допустима), получим уравнение производительности этого насоса:

$$Q = \frac{V_0 W H}{2} + \frac{W H^3}{12\mu} \frac{P_1 - P_2}{L} \qquad (10.3\text{-}2)$$

Конечной целью является получение высокой производительности и высокого давления, которое необходимо на стадии формования (течения в головке). Анализируя уравнение (10.3-2), можно оценить возможности и ограничения, присущие каждой из входящих в него переменных, для достижения этой цели. Скорость V_0 пропорциональна частоте вращения. Увеличение N приведет к увеличению как Q, так и P_2. Однако имеется практическое ограничение роста N, связанное с природой расплава полимера. Высокая частота вращения означает большие скорости сдвига, что может привести к механической деструкции материала из-за высоких напряжений сдвига, перегреву и подгоранию вследствие диссипативного разогрева или даже скольжению по твердой границе. Поэтому обычно конструкторы ограничены в использовании этого рабочего параметра как средства увеличения производительности. Обратимся теперь к конструктивным параметрам.

При данном расходе Q можно увеличить давление P_2 посредством изменения ширины канала W, глубины канала H и длины канала L. Проанализировать влияние этих трех переменных будет проще после следующего преобразования уравнения (10.3-2):

$$P_2 - P_1 = 12\mu L \left(\frac{V_0}{2H^2} - \frac{Q}{WH^3} \right) \qquad (10.3\text{-}3)$$

Увеличение ширины канала приведет к увеличению давления, но при этом сталкиваются с ограничениями, связанными с значительными эффектами на входе и выходе. Влияние глубины канала несколько сложнее. В разд. 10.2 показано, что при данном расходе Q существует оптимальная глубина канала, обеспечивающая максимальное приращение давления:

$$H_{\text{опт}} = 3Q/(WV_0) \qquad (10.3\text{-}4)$$

Этот результат позволяет сформулировать ограничение, накладываемое на изменение глубины канала с целью достижения высоких давлений.

Последний конструктивный параметр, имеющийся в распоряжении, это длина канала L. Геометрическая конфигурация машины накладывает на длину канала ограничение: πD или L. Конечно, можно увеличить диаметр, но очевидно, что такой подход также практически ограничен. Тем не менее можно принять иное решение.

С помощью изменения геометрии устройства можно увеличить L почти до любой желаемой величины. Этого можно добиться, свернув канал так, что после одного полного витка он будет смещен в осевом направлении на одну ширину канала плюс толщина разделяющей стенки. Рис. 10.10 иллюстрирует этот вариант.

Полученная таким образом геометрическая конфигурация соответствует одночервячному экструдеру. Остается изготовить из твердой цилиндрической заготовки винтовой канал, как показано на рис. 10.11 и поместить этот винт в полый цилиндр. Вместо цилиндра можно вращать червяк, только в противоположном направлении. Проблемы входа и выхода теперь решаются просто. Первая может быть решена при помощи отверстия в цилиндрическом корпусе, в то время как вторая решается сама по себе — червяк берется требуемой длины и расплав просто прокачивается через головку.

Кроме того, червячная конструкция имеет еще целый ряд дополнительных преимуществ: неподвижный корпус можно при необходимости нагревать или охлаждать; червяк может быть полым, что позволяет осуществлять его подогрев или охлаждение; подвод механической энергии достигается путем вращения вала червяка через редуктор от электродвигателя; винтовой канал создает составляющую скорости, перпендикулярно гребню, что приводит к вращению потока и обеспечивает хорошее перемешивание расплава; результирующий профиль скоростей позволяет получить узкий интервал распределения времен пребывания отдельных частиц в канале,что делает червячный экструдер

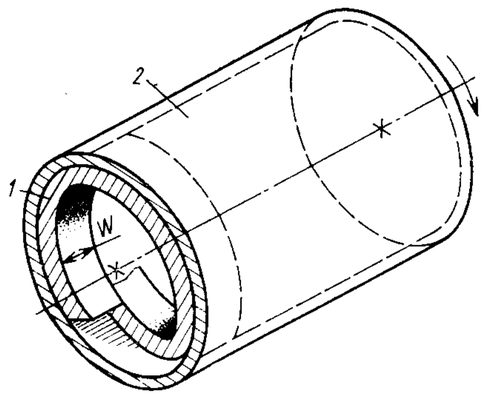


Рис. 10.10. Изогнутый по винтовой линии канал, размещенный внутри вращающегося цилиндра:
1 — неподвижный канал; *2* — вращающийся цилиндр.

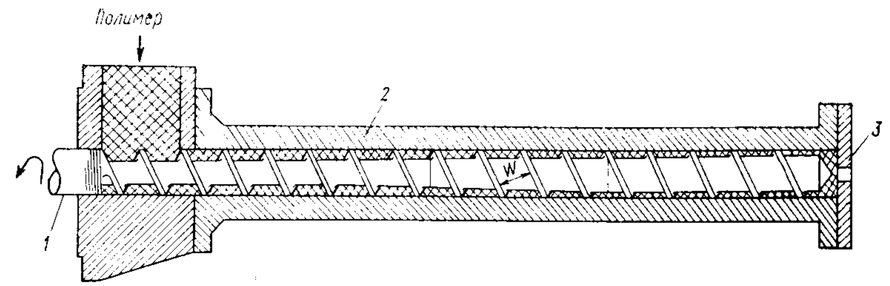


Рис. 10.11. Схема одночервячного экструдера:
1 — вращающийся червяк; *2* — неподвижный цилиндрический корпус; *3* — головка.

очень эффективным при переработке термочувствительных полимеров; само устройство имеет достаточную механическую прочность, что обеспечивает широкий диапазон расхода: от очень маленького до нескольких тонн в час; питание может осуществляться расплавом или сыпучим материалом. Как было показано в гл. 8 и 9, червячный экструдер является эффективным насосом, хорошим транспортирующим устройством для твердых частиц и отличным генератором расплава. Поэтому не удивительно, что одночервячный экструдер стал наиболее важной машиной для переработки полимеров.

Математическая модель червячного насоса (зона дозирования одночервячного экструдера)

Вначале вкратце обсудим некоторые геометрические соотношения, свойственные червякам. Двумя основными геометрическими параметрами, характеризующими червяк экструдера, являются диаметр D, замеренный по наружному размеру гребня, и осевая длина L или отношение длины к диаметру L/D. Обычно это отношение находится в пределах 24—26, хотя иногда бывают червяки с отношением длины к диаметру выше — до 40 или ниже — до 8. Последние обычно встречаются либо в экструдерах для переработки резины, либо в ранних моделях экструдеров для переработки термопластов. Диаметры червяков обычно находятся в диапазоне от 2 до 75 см, но могут быть ниже и выше. Червяк не может быть плотно вставлен в цилиндр из-за трения. Поэтому между гребнем червяка и внутренней поверхностью цилиндра диаметром D_b существует небольшой радиальный зазор δ_f, равный около 0,2—0,5 мм. Расплав полимера непрерывно течет по этому зазору, играя роль смазки. Диаметр червяка по краю гребня составляет: $D_s = D_b - 2\delta_f$. Длина одного полного витка гребня, измеренная вдоль оси червяка, называется шагом L_s. Большинство червяков одночервячных экструдеров является однозаходными с $L_s = D_s$. Схема такого червяка представлена на рис. 10.12. Радиальное расстояние между поверхностью цилиндра и основанием червяка называется глубиной канала H. Основным конструктивным параметром червяков является продольный профиль глубины винтового канала, т. е. $H(z)$, где z — расстояние,

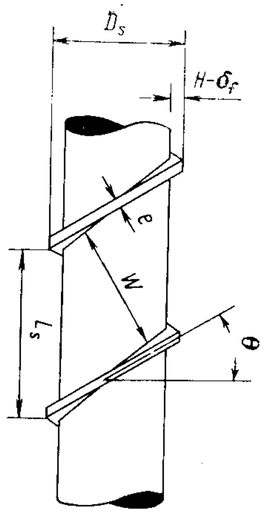


Рис. 10.12. Геометрия однозаходного червяка.

замеренное вдоль оси винтового канала. Угол, образованный в плане гребнем и нормалью к оси червяка, называется углом подъема винтового канала θ. Угол θ может быть выражен через шаг и диаметр следующим образом:

$$\operatorname{tg}\theta = L_s/(\pi D) \tag{10.3-5}$$

Следовательно, угол подъема винтового канала является функцией диаметра (радиального размера). У наружного края гребня угол меньше, чем у основания червяка. Червяк с диаметральным шагом и незначительным зазором между гребнем и цилиндром имеет угол подъема винтового канала у края гребня, равный 17,65° ($\operatorname{tg}\theta = 1/\pi$). Ширина канала W — это расстояние, замеренное по перпендикуляру между гребнями:

$$W = L_s\cos\theta - e \tag{10.3-6}$$

где e — ширина гребня.

Ясно, что поскольку θ изменяется по радиусу, то же происходит и с W. И, наконец, длина винтового канала z связана с расстоянием l, замеренным вдоль оси червяка, выражением

$$z = l/\sin\theta \tag{10.3-7}$$

Начнем разработку математической модели червячной экструзии с приема, обратного тому, который привел бы к идее применения червяка. Этот прием (т. е. развертывание канала) для червяка с незначительной и постоянной глубиной канала приведет к получению прямоугольного канала, накрытого неограниченной пластиной (корпусом), движущейся с постоянной скоростью V_b, равной

$$V_b = \pi N D_b \tag{10.3-8}$$

под углом θ_b к направлению оси канала (рис. 10.13). Скорость пластины можно разложить на две составляющие, направленные вдоль и поперек канала:

$$V_{bz} = V_b\cos\theta_b \tag{10.3-9}$$

$$V_{bx} = V_b\sin\theta_b \tag{10.3-10}$$

Первая увлекает расплав полимера по направлению к выходу, тогда как вторая вызывает перемешивание расплава в

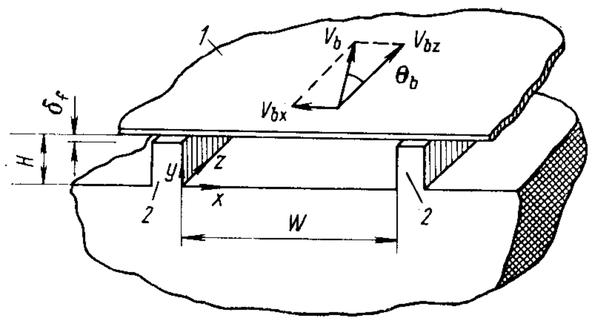


Рис. 10.13. Геометрия «раскрученного» прямоугольного канала:

1 — поверхность корпуса; *2* — гребень.

канале. Заметим, что в обеих формулах использован угол у поверхности цилиндра θ_b.

Сравнивая этот случай течения с ранее рассмотренным простым течением между параллельными пластинами, отметим два важных различия. Во-первых, течение в направлении z вдоль канала является двумерным [т. е. $v_z = v_z(x, y)$], во-вторых, поверхность цилиндра имеет составляющую скорости в направлении x, которая приведет к циркуляционному течению в поперечном направлении.

Основные допущения для решения задачи течения в данном случае остаются теми же, что и для течения между параллельными пластинами. При этих допущениях три составляющие уравнения движения в прямоугольных координатах, определенных на рис. 10.13, сведутся к виду:

x-составляющая

$$\rho\left(v_x\frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_x}{\partial y}\right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}\right) \tag{10.3-11}$$

y-составляющая

$$\rho\left(v_x\frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_y}{\partial y}\right) = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu\left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2}\right) \tag{10.3-12}$$

z-составляющая

$$\rho\left(v_x\frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_z}{\partial y}\right) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu\left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2}\right) \tag{10.3-13}$$

где ρ — плотность расплава.

В этих уравнениях составляющие скорости не являются функциями от z, поскольку течение считается полностью установившимся. Если допустить, что течение в направлении поперек канала также полностью установившееся (допустимая аппроксимация для неглубоких каналов), то $\partial v_x/\partial x$, $\partial v_y/\partial x$ и $\partial v_z/\partial x$ равны нулю. Из уравнения неразрывности получаем, что $\partial v_y/\partial y = 0$, а с учетом глубины канала $v_y = 0$. Кроме того, уравнение (10.3-12) сведется к $\partial P/\partial y = 0$, что приводит к тому, что давление P будет функцией только x и z. Следовательно, уравнение (10.3-11) примет вид:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \mu\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \tag{10.3-14}$$

В уравнении (10.3-13) в левой части содержатся инерционные члены, которые в случае медленного движения вязкой жидкости будут много меньше членов в правой части, представляющих силы вязкости. В типичном случае течения в экструдерах отношение сил инерции к силам вязкости имеет порядок 10^{-5} [3b]. Таким образом, уравнение (10.3-13) сведется к виду:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \mu\left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2}\right) \tag{10.3.15}$$

Из уравнения (10.3-14) очевидно, что правая часть является функцией только y, тогда как левая есть функция x и z. Поскольку

каждая часть не зависит от переменных в другой, обе постоянны. Поэтому уравнение (10.3-14) может быть проинтегрировано:

$$v_x = \frac{y^2}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial x} + C_1 y + C_2 \qquad (10.3\text{-}16)$$

Значение констант C_1 и C_2 определяют из граничных условий:

$$v_x(0) = 0;\ v_x(H) = -V_{bx} \qquad (10.3\text{-}17)$$

Подстановка граничных условий в уравнение (10.3-16) приводит к виду:

$$u_x = -\xi + \xi(\xi - 1)\frac{H^2}{2\mu V_{bz}}\frac{\partial P}{\partial x} \qquad (10.3\text{-}18)$$

где $u_x = v_x/V_{bx};\ \xi = y/H$.

Для поперечного потока в канале существует еще дополнительное требование нулевой производительности при условии, что потоком утечек через гребень пренебрегаем. Математическое выражение этого условия имеет вид:

$$\int_0^1 u_x\, d\xi = 0 \qquad (10.3\text{-}19)$$

Подставляя уравнение (10.3-18) в (10.3-19), после интегрирования получаем:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -6\mu\frac{V_{bx}}{H^2} = -6\mu\frac{\pi N D_b \sin\theta_b}{H^2} \qquad (10.3\text{-}20)$$

Это уравнение определяет градиент давления поперек канала.

Заметим, что этот градиент пропорционален N и D_b и обратно пропорционален квадрату глубины канала. Подставляя (10.3-20) в (10.3-18), получим окончательно профиль скоростей поперек канала:

$$u_x = \xi(2 - 3\xi) \qquad (10.3\text{-}21)$$

В соответствии с профилем скоростей (рис. 10.14), который, разумеется, имеет такой вид только на некотором расстоянии от стенок, расплав циркулирует вокруг стоячего слоя, расположенного на расстоянии двух третей высоты канала.

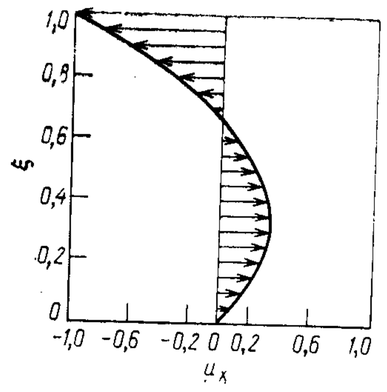


Рис. 10.14. Профиль скоростей расплава поперек канала, рассчитанный по уравнению (10.3-21). По оси абсцисс отложена приведенная скорость поперек канала, по оси ординат — приведенная глубина канала.

Профиль скоростей вдоль канала получается из решения уравнения в частных производных (10.3-15). Можно показать [3b], что градиент давления $\partial P/\partial z$ является величиной постоянной (хотя P есть функция как x, так и z). Граничные условия имеют вид:

$$v_z(x, 0) = 0;\ v_z(x, H) = V_{bz} \qquad (10.3\text{-}22)$$

$$v_z(0, y) = 0;\ v_z(W, y) = 0$$

Профиль скоростей в канале прямоугольного поперечного сечения получен многими авторами. Задача течения только под действием перепада давлений впервые была решена Буссинеском [5]. Комплексная задача была решена в 1922 г. Ровеллем и Финлайсоном [6], которые пытались создать математическую модель червячных насосов.

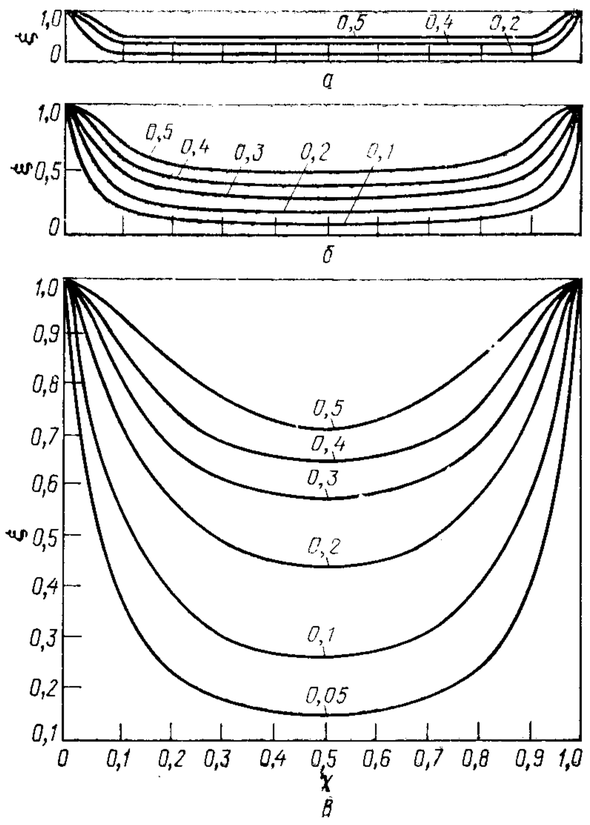


Рис. 10.15. Распределение скоростей расплава поперек канала для течения, вызванного чистым сдвигом. Линии постоянной скорости рассчитаны по уравнению (10.3-23). Числа у кривых — значения u_z. Значения H/W:
а — 0,1; *б* — 0,25; *в* — 1,0.

Подробное решение путем разделения переменных дано в [3c]; результат имеет вид:

$$u_z = \frac{4}{\pi}\sum_{i=1,3,5}^{\infty}\frac{\operatorname{sh}(i\pi h\xi)}{i\operatorname{sh}(i\pi h)}\sin(i\pi\chi) - \frac{H^2}{2\mu V_{bz}}\frac{\partial P}{\partial z}\left[\xi^2 - \xi + \frac{8}{\pi^3}\sum_{i=1,3,5}^{\infty}\times\right.$$

$$\left.\times\frac{\operatorname{ch}[i\pi(\chi - 0{,}5)/h]}{i^3\operatorname{ch}(i\pi/2h)}\sin(i\pi\xi)\right] \qquad (10.3\text{-}23)$$

где $u_z = v_z/V_{bz};\ \chi = x/W;\ h = H/W$.

На рис. 10.15 представлено распределение скоростей при вынужденном течении (чистый сдвиг, $\partial P/\partial z = 0$) для ряда значений h.

Расход или пропускная способность экструдера, профиль давления вдоль червяка и потребление энергии являются параметрами, представляющими особый интерес при конструировании, и они рассчитываются, исходя из профиля скоростей в канале. Общий расход получается интегрированием продольной составляющей скорости v_z, определяемой из уравнения (10.3-23), по всему поперечному сечению канала:

$$Q = WHV_{bz}\int_0^1\int_0^1 u_z\, d\xi\, d\chi \qquad (10.3\text{-}24)$$

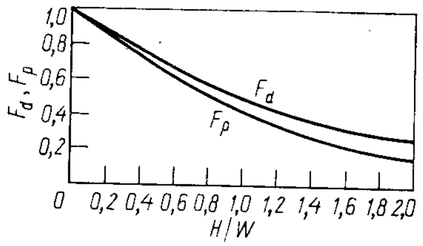


Рис. 10.16. Коэффициенты формы канала для сдвигового течения (F_d) и течения, созданного нормальным давлением (F_p). Расчеты выполнены по уравнениям (10.3-26) и (10.3-27).

Интегрирование бесконечных рядов в уравнении (10.3-23) не представляет трудностей. Эти ряды являются равномерно сходящимися, и таким образом, интегрирование допустимо. Результаты приводятся в виде уравнения

$$Q = \frac{V_{bz} W H}{2} F_d + \frac{W H^3}{12\mu}\left(-\frac{\partial P}{\partial z}\right) F_p \qquad (10.3\text{-}25)$$

где F_d и F_p — «коэффициенты формы» для вынужденного течения и потока под давлением соответственно.

Значения F_d и F_p всегда меньше единицы. Эти величины отражают тормозящее влияние стенок на производительность, отсутствующее при течении между двумя неограниченными параллельными пластинами. Они выражаются соотношениями

$$F_d = \frac{16W}{\pi^3 H} \sum_{i=1,3,5}^{\infty} \frac{1}{i^3} \operatorname{th}\left(\frac{i\pi H}{2W}\right) \qquad (10.3\text{-}26)$$

$$F_p = 1 - \frac{192H}{\pi^5 W} \sum_{i=1,3,5}^{\infty} \frac{1}{i^5} \operatorname{th}\left(\frac{i\pi W}{2H}\right) \qquad (10.3\text{-}27)$$

Заметим, что эти два коэффициента формы (рис. 10.16) зависят только от отношения H/W. Влияние боковых стенок на поток под давлением сильнее, чем влияние их на вынужденное течение. Когда величина H/W становится очень маленькой, значения F_d и F_p приближаются к единице. В этом случае уравнение (10.3-25) сводится к простейшему уравнению теории экструзии (10.3-2), которое описывает течение ньютоновской жидкости при изотермических условиях между двумя неограниченными параллельными пластинами. Уравнение (10.3-25) является хорошо известным уравнением для расчета производительности в теории экструзии ньютоновских жидкостей при изотермических условиях. Поскольку это — решение линейного дифференциального уравнения, оно состоит из двух независимых членов, причем первый отражает вклад сдвигового течения, а второй — течения под давлением. Эти два члена не зависят друг от друга. Это также справедливо для уравнения, описывающего поле скоростей. Рост положительного градиента давления увеличивает обратный поток под давлением. Это снижает общую производительность, несмотря на неизменный расход вынужденного течения. Из уравнения (10.3-25) можно получить отношение расхода потока под давлением к расходу вынужденного течения

$$-\frac{Q_p}{Q_d} = \frac{H^2}{6\mu V_{bz}} \frac{\partial P}{\partial z} \frac{F_p}{F_d} \qquad (10.3\text{-}28)$$

которое для каналов малой глубины сводится к уравнению (10.2-10).

Обратное направление потока под давлением при положительном градиенте давлений и форма профиля скоростей в направлении z создали ошибочное представление о том, что в некоторой части канала действительно имеется течение, направленное к загрузочной воронке. Обратного течения вдоль оси червяка ни при каких условиях не происходит *. Это становится очевидным из уравнения для профиля скоростей в осевом направлении:

$$v_l = v_x \cos\theta + v_z \sin\theta \qquad (10.3\text{-}29)$$

Подставляя (10.3-21) и (10.3-23) [для каналов малой глубины оно сводится к (10.2-6)] в уравнение (10.3-29) и используя уравнение (10.3-28), получаем:

$$u_l = 3\xi\,(1-\xi)\,(1 + Q_p/Q_d)\sin\theta\cos\theta \qquad (10.3\text{-}30)$$

где $u_l = v_l/V_b$

Из этого уравнения вытекает следующее. Для червяков, угол подъема винтового канала которых составляет от нуля до $\pi/2$, скорость u_l всегда будет иметь положительное значение. Другими словами, ни при каких обстоятельствах не возникает обратного потока в осевом направлении. В случае «закрытого выхода» ($Q_p + Q_d = 0$) значение u_l становится равным нулю при любых ξ. Форма профиля скоростей идентична для всех значений Q_p/Q_d. Только максимальная скорость, которая всегда наблюдается в середине канала ($\xi = 0{,}5$), изменяется от нуля в случае «закрытого выхода» до величины

$$u_{l\,\max} = \frac{3}{4}\sin\theta\cos\theta \qquad (10.3\text{-}31)$$

для чистого вынужденного течения.

В итоге скорость в осевом направлении также зависит от θ. Для вынужденного течения скорость u_l при любом ξ достигнет максимального значения при $\theta = \pi/4$.

На рис. 10.17 показаны профили скоростей в различных плоскостях как функция отношения Q_p/Q_d.

Профиль скоростей u_x не зависит от отношения Q_p/Q_d. Интересно также, что при «закрытом выходе» как u_x, так и u_z принимают нулевое значение в одной точке: $\xi = {}^2/_3$. Другими словами, при этих условиях частицы жидкости, находящиеся в этом сечении, будут неподвижны (конечно, в сечениях, расположенных по соседству с гребнем, они будут иметь компоненту v_y и будут циркулировать).

Используя профили скоростей, можно проследить возможную траекторию движения частицы жидкости в канале. Для «закрытого выхода» жидкость, не продвигаясь в осевом направлении, перемещается в направлениях x и z. Частица жидкости движется по замкнутой траектории в плоскости, перпендикулярной оси червяка, как показано на рис. 10.18. По мере того как частица приближается к гребню, она начинает двигаться к основанию червяка. Затем

* Кроме случая, когда к головке приложено давление (например, другим экструдером) более высокое, чем то, которое развивает червяк.

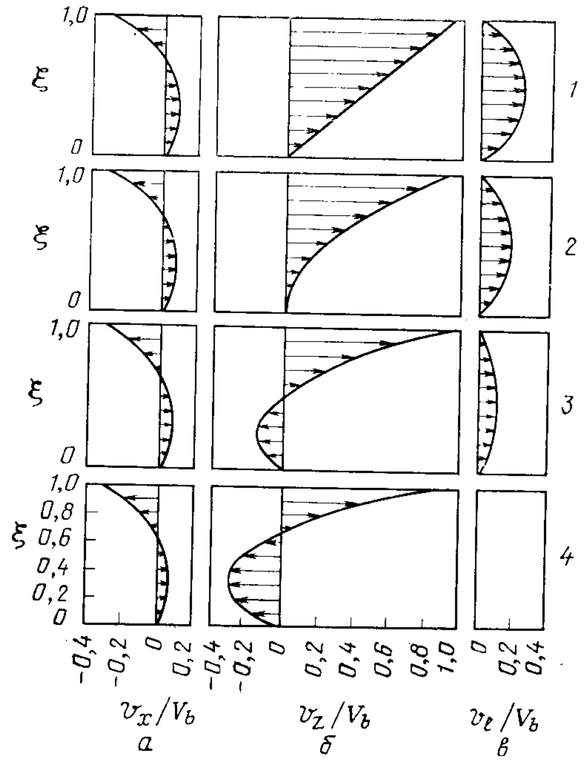


Рис. 10.17. Профили скоростей поперек канала (*а*), вдоль канала (*б*) и в осевом направлении (*в*) для различных значений Q_p/Q_d в червяках с малой глубиной канала и шагом, равным диаметру. Значения Q_p/Q_d:

1 — 0; *2* — —1/3; *3* — —2/3; *4* — —1.

градиенты давления $\partial P/\partial x$ и $\partial P/\partial z$ вызывают ее движение в канале обратно — к противоположному гребню.

По мере роста производительности замкнутые петли вытягиваются, и частицы жидкости движутся вдоль сглаженной винтовой траектории. Чем ближе режим работы к чистому вынужденному течению, тем более вытянутыми оказываются петли винтовой траектории. Таким образом, частицы полимера движутся по траектории, которая представляет собой сплющенную винтовую линию внутри винтового канала.

Влияние потока утечек через гребень для реальных расплавов оценить очень трудно, но можно достаточно хорошо это сделать для ньютоновского изотермического течения в прямоугольном канале. Такой анализ приводит к модификации уравнения (10.3-25) [3d]:

$$Q = \frac{V_{bz} W (H - \delta_f)}{2} F_d + \frac{W H^3}{12\mu} \left(-\frac{\partial P}{\partial z}\right) F_p (1 + f_L) \qquad (10.3\text{-}32)$$

где

$$f_L = \left(\frac{\delta_f}{H}\right)^3 \frac{e}{W} \frac{\mu}{\mu_f} + \frac{\left(1 + \frac{e}{W}\right)\left[\frac{1 + e/W}{\mathrm{tg}^2\,\theta} - \frac{6\mu V_{bz} (H - \delta_f)}{H^3 (\partial P/\partial z)}\right]}{1 + \frac{\mu_f}{\mu}\left(\frac{H}{\delta_f}\right)^3 \frac{e}{W}} \qquad (10.3\text{-}33)$$

здесь μ_f — вязкость в зазоре между гребнем и внутренней поверхностью корпуса, а μ — вязкость в канале *. Для ньютоновской жидкости $\mu_f = \mu$.

Итак, рассмотрена модель червячного экструдера, созданная на основе анализа течения между параллельными пластинами. Теперь видно, что для того чтобы иметь возможность проанализировать червячный экструдер, в качестве первого приближения полезно использовать модель в виде параллельных пластин или прямоуголь-

* Это попытка приближенно объяснить неньютоновский эффект в ньютоновской модели.

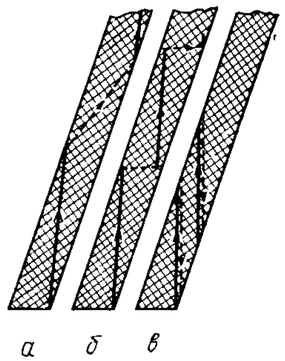


Рис. 10.18. Траектория частицы жидкости в канале червяка для значений Q_p/Q_d, равных:

а — 0; *б* — минус 0,5; *в* — минус 1,0.

Сплошные линии — след частицы в верхней части канала (при $\xi = 0{,}9$), пунктирные линии — след той же частицы после ее перехода в нижнюю часть канала (при $\xi = 0{,}35$).

ного канала малой глубины. Анализ был выполнен на основании ньютоновской изотермической модели. Такой анализ удовлетворителен для качественного понимания механизма движения и создания давления, а также для грубых полуколичественных оценок производительности экструдера.

Этой цели удовлетворяет уравнение (10.3-32). Однако если требуются надежные данные для конструирования, необходимо избавиться от длинного ряда упрощающих допущений, что приведет к более сложному решению. Конечным результатом будет модель для неизотермического течения неньютоновской жидкости в реальном винтовом канале с учетом потока утечек через гребень, позволяющая проводить расчеты для изменяющихся граничных условий. На сегодняшний день нет полного и удовлетворительного решения проблемы, хотя в этом направлении проводились многочисленные исследовательские работы. В основном используются два подхода, которые во многих случаях дополняют друг друга. Одной из первых попыток решить проблемы фактического течения по возможности точно был подход, развитый Гриффитом [7], Колвеллом и Николсом [8], Пирсоном [9], Замодитсом [10] и др.

Этот путь неизбежно ведет к числовым решениям. Другим подходом является идеализация системы и попытка количественно оценить влияние каждой отдельной переменной. Например, влияние кривизны канала на производительность может быть оценено путем уподобления тангенциального потока потоку в прямоугольном канале. Это легко может быть сделано для изотермического течения степенной жидкости [3, 11] — отдельно для вынужденного течения и потока под давлением. Результаты могут быть включены в уравнение для производительности (10.3-32) через поправочные коэффициенты, учитывающие влияние кривизны [3e]. Аналогичные поправочные коэффициенты были получены для учета других важных эффектов, не отраженных в простой модели.

Мы вернемся к моделированию экструзии в разд. 12.1 и 12.2, используя только что полученные результаты; там мы рассмотрим с инженерных позиций одночервячный пластикационный экструдер.

10.4. Создание давления за счет сил вязкого трения (течение между непараллельными плоскостями)

В этом разделе рассматривается еще один случай относительного движения двух непараллельных плоскостей. Такое движение лежит в основе некоторых технологических методов, таких, как промазка

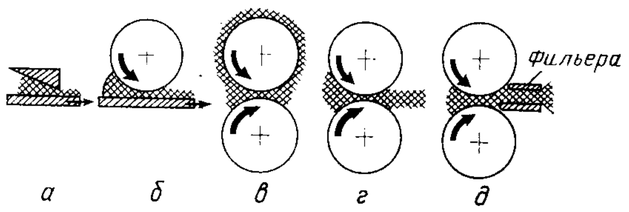


Рис. 10.19. Схематическое представление технологических процессов, основанных на течении между непараллельными плоскостями:

а — промазка с помощью ракли; *б* — нанесение покрытия с помощью накатывающего валка; *в* — вальцевание; *г* — каландрование; *д* — двухвалковая экструзия.

с помощью ракли или накатывающего валка, вальцевание, каландрование (рис. 10.19). В некоторых из этих методов движутся обе плоскости, в других движется только одна из плоскостей. Изучение простейшего случая движения одной плоскости (рис. 10.20) помогает уяснить основной механизм процесса. Этот частный случай играет значительную роль в червячной экструзии, потому что отдельные секции винтовых каналов имеют конический сердечник.

Допустим, что зазор достаточно мал, уклон невелик и жидкость прилипает к стенкам канала. Далее, считая течение изотермическим, а расплав — несжимаемой ньютоновской жидкостью, применим уравнение Рейнольдса (5.4-11), которое для одномерного течения преобразуется к виду:

$$\frac{d}{dz}\left(H^3\frac{dP}{dz}\right)=6\mu V_0\frac{dH}{dz} \tag{10.4-1}$$

Уравнение (10.4-1) можно проинтегрировать по z:

$$H^3\frac{dP}{dz}=6\mu V_0H+C_1 \tag{10.4-2}$$

где C_1 — константа интегрирования, которую можно определить из следующих граничных условий: $dP/dz=0$ при $H=H^*$.

Если максимум профиля давления находится в пределах $0<z\leqslant L$, тогда H^* — это расстояние между плоскостями в точке, в которой давление максимально; если профиль давления не имеет максимума в этих пределах, математическое выражение, описывающее давление, будет иметь максимумы при $z\geqslant L$ или $z\leqslant 0$, и H^* в этом случае равно расстоянию между плоскостями, продолженными до этой точки. Уравнение (10.4-2) можно переписать в виде:

$$\frac{dP}{dz}=6\mu V_0\frac{H-H^*}{H^3} \tag{10.4-3}$$

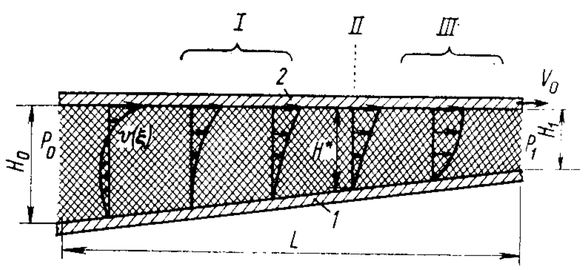


Рис. 10.20. Схематическое изображение профилей скоростей при течении, вызванном относительным движением двух непараллельных плоскостей (*1* — неподвижная пластина, *2* — подвижная пластина):

I — зона повышения давления; *II* — вынужденное течение; *III* — зона понижения давления ($P_0=P_1$).

Чтобы получить профиль давлений, проинтегрируем это уравнение:

$$P=P_0+6\mu V_0\int_0^z\frac{H-H^*}{H^3}\,dz \tag{10.4-4}$$

где $P(0)=P_0$.

Для постоянного уклона

$$\zeta=\zeta_0-(\zeta_0-1)\frac{z}{L} \tag{10.4-5}$$

где $\zeta=H/H_1$ и $\zeta_0=H_0/H_1$.

Интегрирование уравнения (10.4-4) дает:

$$P=P_0+\frac{6\mu LV_0}{H_0H_1}\left[\frac{\zeta_0-\zeta}{\zeta(\zeta_0-1)}-\frac{q}{V_0H_0}\,\frac{\zeta_0^2-\zeta^2}{\zeta^2(\zeta_0-1)}\right] \tag{10.4-6}$$

Здесь q — расход на единицу ширины, равный

$$q=\frac{1}{2}V_0H^* \tag{10.4-7}$$

Следовательно, распределение давления зависит от нескольких переменных: размеров канала (H_0, H_1 и L), технологических условий (V_0 и q) и физических свойств (μ). Максимальное давление, которое реализуется при $\zeta=1$ ($z=L$) и закрытом выходе ($q=0$), равно:

$$P_{\max}=P_0+\frac{6\mu LV_0}{H_0H_1} \tag{10.4-8}$$

Очевидно, что если давления на входе и выходе равны, то на профиле давления есть максимум. Местоположение точки максимального давления определяется по величине $H^*=2H_0/(1+\zeta_0)$. Полученный результат демонстрирует различие в картинах течения между параллельными и непараллельными пластинами. В первом случае равенство входного и выходного давлений исключает нагнетание расплава и весь расход обусловлен вынужденным течением, а во втором случае на профиле давления существует максимум. Этот механизм создания давления является основой гидродинамической теории смазки.

Подобно созданию теории одночервячного экструдера, основанной на модели течения между параллельными пластинами, можно проанализировать многие процессы, в которых используется геометрия непараллельных пластин. Примерами таких машин являются вальцы и каландры. Более того, эти устройства с валками, вращающимися навстречу друг другу, можно превратить в экструдер с увеличенной подающей способностью, так как обе поверхности движутся параллельно друг другу.

Другое направление применения концепции создания давления при течении между непараллельными пластинами было предложено Вестовером [12], который разработал «экструдер со скользящей подушкой» (рис. 10.21). Этот тип экструдера представляет собой

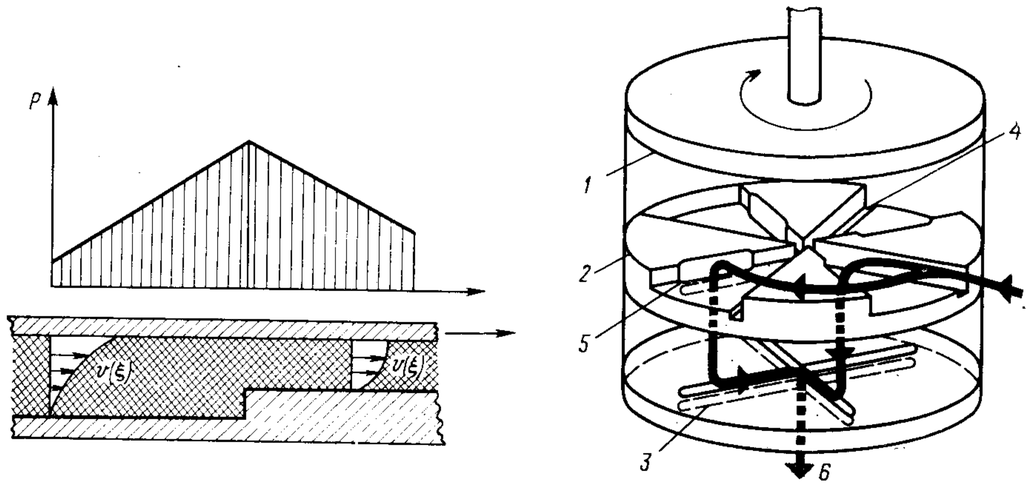


Рис. 10.21. Схематическое изображение скользящего буртика.

Рис. 10.22. Подвижный сектор экструдера со скользящим буртиком:
1 — вращающаяся пластина; *2* — неподвижная пластина со ступенчатыми буртиками; *3* — неподвижная пластина с крестообразными каналами; *4* — загрузочный паз; *5* — выходная щель; *6* — выход расплава.

своеобразное применение концепции непараллельных пластин. Ступенчатые приливы применяются при гидродинамической смазке в связи с их хорошей способностью выдерживать нагрузку. Вестовер, расположив ступенчатые приливы на неподвижном диске, покрытом вращающимся диском, реализовал эту идею в экструдере непрерывного действия (рис. 10.22).

Наконец, как отмечалось ранее, червячные экструдеры имеют участки червяка с коническим сердечником; различные профили давления, которые могут быть получены с помощью геометрии непараллельных пластин, объясняют наблюдаемые экспериментально осевые профили давления на таких участках. Соотношение между расходом и падением давления для участка червяка с коническим сердечником можно получить из уравнения (10.4-6), принимая $\xi = 1$. После нескольких преобразований получим:

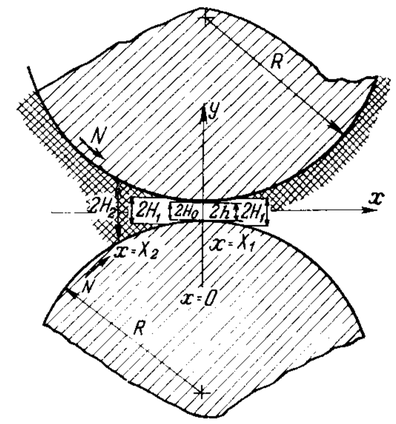
$$q = \frac{V_0 H_0}{2}\frac{2}{1+\zeta_0} + \frac{H_0^3}{12\mu}\frac{P_0 - P_1}{L}\frac{2}{\zeta_0(1+\zeta_0)} \qquad (10.4\text{-}9)$$

Уравнение (10.4-9) сводится к уравнению (10.2-6) при $\zeta = 1$. Следовательно, величины $2/(1+\zeta_0)$ и $2/[\zeta_0(1+\zeta_0)]$ могут рассматриваться как «поправочные коэффициенты», в случае применения теории течения между параллельными пластинами к червякам с коническим сердечником.

10.5. Течение между двумя вращающимися валками

Валковые машины для переработки полимеров являются типичным примером применения теории течения между непараллельными движущимися пластинами. Между вальцами и каландрами есть

Рис. 10.23. Геометрия зоны захвата вальцов. Начало прямоугольной системы координат помещено в середине зазора на линии, соединяющей центры валков.



некоторые различия. Валки вальцов имеют одинаковый диаметр и обычно вращаются с разной скоростью. На вальцах в основном обрабатывают порцию полимера, причем полимер образует непрерывное покрытие вокруг одного валка и многократно проходит через зазор. В каландрах, наоборот, материал проходит через зазор между любой парой валков только один раз. В первом случае целью процесса является плавление и перемешивание полимера, во втором — придание товарной формы готовому продукту. Поэтому вальцы будут более детально рассмотрены в гл. 11, посвященной перемешиванию, а каландрование — в гл. 16. Тем не менее течение между валками в обоих случаях основано на тех же принципах нагнетания расплава, которые рассматриваются в этой главе.

На рис. 10.23 схематически представлена геометрия течения. Два одинаковых валка радиуса R вращаются в противоположных направлениях с частотой вращения N. Минимальный зазор между валками $2H_0$. Полимер равномерно распределяется по боковой поверхности валка шириной W. При определенном значении осевой координаты (на входе) $x = X_2$ ($X_2 < 0$) валки начинают захватывать полимер. В этом случае расплав контактирует с обоими валками. На выходе при $x = X_1$ полимер отделяется от одного из валков. Давление, которое принимается равным атмосферному в точке X_2, растет по мере изменения x, достигая максимума раньше точки минимального зазора, затем оно опять падает до атмосферного в точке X_1. Результатом такого профиля давления является возникновение распорной силы, которая действует на валки, стремясь увеличить зазор между ними и даже деформировать их. Расположение точек X_1 и X_2 зависит от геометрии валков, величины зазора и общего объема находящегося на валке полимера при вальцевании или от объемного расхода при каландровании.

Первое, что необходимо сделать, — это получить простую ньютоновскую модель на основе работы Гаскелла [13] и исследования Мак-Келви [11]. Примем следующие допущения: течение установившееся, ламинарное и изотермическое; жидкость несжимаемая, ньютоновская; проскальзывание по поверхности валков отсутствует; отношение зазора к радиусу мало ($h/R \ll 1$) по всей области, что позволяет считать, что течение происходит через узкую щель с медленно изменяющейся шириной зазора. Таким образом, получаем приближение, характерное для гидродинамической теории смазки, когда профиль скорости при любом значении x считается идентичным профилю скорости между бесконечными параллельными пластинами

с расстоянием между ними $2h$ и когда градиенты давления и скорости пластин равны местным значениям этих величин между валками: наконец, гравитационными силами пренебрегаем и считаем, что расплав полимера равномерно распределен по ширине валка. При таких допущениях остается только одна неисчезающая компонента скорости: $v_x(y)$. Следовательно, уравнения неразрывности и движения сводятся к виду:

$$\frac{dv_x}{dx} = 0 \tag{10.5-1}$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = \mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \tag{10.5-2}$$

Уравнение (10.5-2) может быть дважды проинтегрировано; это не вызывает затруднений, так как давление P зависит только от x. Граничные условия: $v_x(\pm h) = U$, где U — окружная скорость поверхности валка, равная

$$U = 2\pi NR \tag{10.5-3}$$

Результирующий профиль скоростей:

$$v_x = U + \frac{y^2 - h^2}{2\mu} \frac{dP}{dx} \tag{10.5-4}$$

Из уравнения (10.5-4) следует, что для положительного градиента давления (давление повышается в положительном направлении оси x) $v_x(0) < U$, а для отрицательного градиента давления $v_x(0) > U$. Расход на единицу ширины q получим, интегрируя уравнение (10.5-4):

$$q = 2\int_0^h v_x\, dy = 2h\left(U - \frac{h^2}{3\mu}\frac{dP}{dx}\right) \tag{10.5-5}$$

При установившемся режиме расход q постоянен и не зависит от x. Чтобы решить уравнение относительно профиля давления, необходимо принять, что скорость на выходе равна $v_x(y) = U$. Это требование подразумевает, что $\tau_{yx} = 0$, и из уравнения (10.5-2) получаем, что градиент давления должен также стремиться к нулю в этой точке. Таким образом, расход может быть выражен из уравнения (10.5-5) в виде зависимости от H_1 и U:

$$q = 2H_1U \tag{10.5-6}$$

Комбинируя уравнения (10.5-6) и (10.5-5) и производя некоторые преобразования, получим:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{3\mu U}{H_1^2}\left(1 - \frac{H_1}{h}\right)\left(\frac{H_1}{h}\right)^2 \tag{10.5-7}$$

Из уравнения (10.5-7) видно, что градиент давления равен нулю не только на выходе, но и при $x = -X_1$, где h также равно H_1 и где, как будет показано ниже, давление принимает максимальное значение. Выражение, описывающее профиль давления, получается путем

интегрирования уравнения (10.5-7) с граничными условиями $P = 0$ при $x = X_1$. Однако в первую очередь необходимо найти функциональную зависимость между h и x. Из геометрических соотношений получаем:

$$h = H_0 + R - \sqrt{R^2 - x^2} \tag{10.5-8}$$

Для получения более удобной формы уравнения (10.5-8) разложим член $\sqrt{R^2 - x^2}$ в биномиальный ряд и оставим только первые два члена:

$$h/H_0 = 1 + \rho^2 \tag{10.5-9}$$

где

$$\rho^2 = x^2/(2RH_0) \tag{10.5-10}$$

Интегрирование уравнения (10.5-7) с подстановкой (10.5-9) и (10.5-10) дает выражение, описывающее профиль давлений:

$$P = \frac{3\mu U}{4H_0}\sqrt{\frac{R}{2H_0}}\left\{\frac{\rho^2 - 1 - 5\lambda^2 - 3\lambda^2\rho^2}{(1+\rho^2)^2}\rho + (1 - 3\lambda^2)\operatorname{arctg}\rho + C(\lambda)\right\} \tag{10.5-11}$$

где

$$\lambda^2 = X_1^2/(2RH_0) \tag{10.5-12}$$

Константа интегрирования $C(\lambda)$ получается из условия $P = 0$ при $\rho = \lambda$:

$$C(\lambda) = \frac{1 + 3\lambda^2}{1 + \lambda^2}\lambda - (1 - 3\lambda^2)\operatorname{arctg}\lambda \tag{10.5-13}$$

Мак-Келви [11] предложил следующее приближение для $C(\lambda)$:

$$C(\lambda) \approx 5\lambda^3 \tag{10.5-14}$$

Максимальное значение давления получается подстановкой $\rho = -\lambda$ в уравнение (10.5-11), что дает:

$$P_{\max} = \frac{3\mu U}{4H_0}\sqrt{\frac{R}{2H_0}}\,2C(\lambda) \approx \frac{15\mu U\lambda^3}{2H_0}\sqrt{\frac{R}{2H_0}} \tag{10.5-15}$$

Отметим, что максимумы давления очень чувствительны к λ. Увеличение λ вызывает как общее расширение профиля, так и увеличение максимального давления. На рис. 10.24 приведены графики зависимости $P/P_{\max,\lambda=1}$ от ρ для разных λ. Результаты показывают, что для любого заданного λ имеется такая точка в начале потока, в которой давление падает до нуля. На рис. 10.23 это точка с абсциссой X_2. Это особое соотношение между λ и X_2, получаемое путем подстановки $P = 0$ в уравнение (10.5-11), показано на рис. 10.25 в виде графика зависимости $\rho_2 = X_2/\sqrt{2RH_0}$ от λ. Заметим, что как ρ_2, так и X_0 отрицательно. И, наконец, еще одно свойство профиля давлений заключается в том, что при $x = 0$ давление равно точно $P_{\max}/2$.

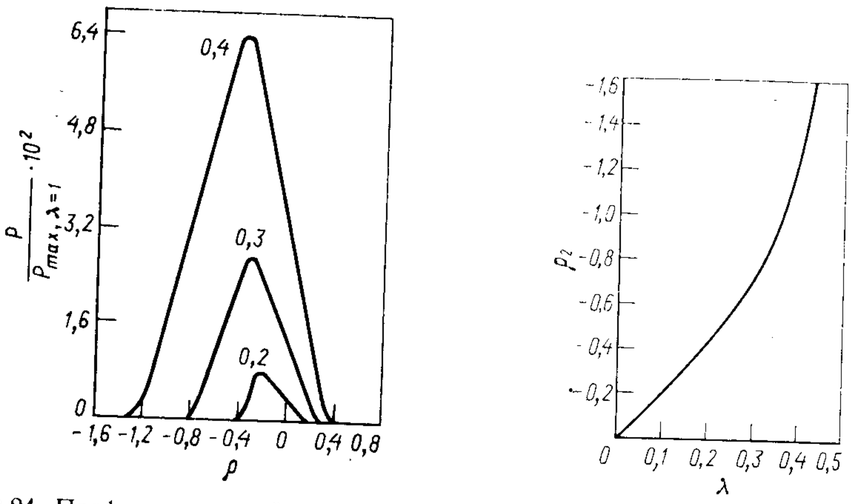


Рис. 10.24. Профили давлений между валками в зависимости от параметра λ (числа у кривых).

Рис. 10.25. Соотношение между ρ_2 на линии захвата полимера (соответствует X_2) и λ на линии отделения полимера от валков (соответствует X_1). Вычисления выполнены Эхерманом и Влахопулосом [Rheol Acta, **14**, 761 (1975)].

Профиль скоростей получаем подстановкой уравнения (10.5-7) в (10.5-4) и с помощью уравнений (10.5-9), (10.5-10) и (10.5-12):

$$u_x = 1 + \frac{3}{2}\frac{(1-\xi^2)(\lambda^2-\rho^2)}{1+\rho^2} \tag{10.5-16}$$

где $u_x = v_x/U$ и $\xi = y/H$.

На рис. 10.26 показаны профили скоростей для $\lambda^2 = 0{,}1$. Анализ уравнения (10.5-16) указывает на то, что в точках с продольной координатой ρ^* при $\xi = 0$ может возникать область застоя [$v_x(0) = 0$]:

$$\rho^* = -\sqrt{2+3\lambda^2} \tag{10.5-17}$$

Для $\lambda = 0{,}425$ точка застоя — это точка на поверхности воды; следовательно, при $\lambda > 0{,}425$ в области входа развиваются циркуляционные течения. При $\rho = \pm\lambda$ профили скоростей плоские (течение типа пробки), так как градиент давления вдоль оси x в этом месте равен нулю. При $\rho = -2{,}46\lambda$ расплав захватывается валками и характер профилей скорости указывает на то, что давление повышается в направлении течения. Распределение скорости сдвига и напряжения сдвига можно получить из профиля скоростей, используя выражения (10.5-9):

$$\dot\gamma_{yx}(\xi) = \frac{3U}{H_0}\frac{\rho^2-\lambda^2}{(1+\rho^2)^2}\xi \tag{10.5-18}$$

$$\tau_{yx}(\xi) = \frac{3\mu U}{H_0}\frac{\lambda^2-\rho^2}{(1+\rho^2)^2}\xi \tag{10.5-19}$$

Экстремумы скорости сдвига $\dot\gamma = |\dot\gamma_{yx}|$ и напряжения сдвига возникают на поверхности валка при $\rho = 0$ там, где зазор между валками минимален:

$$\dot\gamma_{ext} = 3U\lambda^2/H_0 \tag{10.5-20}$$

$$\tau_{ext} = 3\mu U\lambda^2/H_0 \tag{10.5-21}$$

Максимальные значения экстремальных напряжений и скорости сдвига получаются при $\rho = \rho_2$, если $\rho_2 > -\sqrt{1+2\lambda^2}$, и при $\rho = -\sqrt{1+2\lambda^2}$, если $\rho_2 < -\sqrt{1+2\lambda^2}$ (см. разд. 11.8). Суммарную мощность, подводимую к обоим валкам, можно определить, интегрируя произведение скорости валка на напряжение сдвига на поверхности, положив в уравнении (10.5-19) $\xi = 1$:

$$P_W = 2UW\sqrt{2RH_0}\int_{\rho_2}^{\lambda}\tau_{yx}(1)\,d\rho \tag{10.5-22}$$

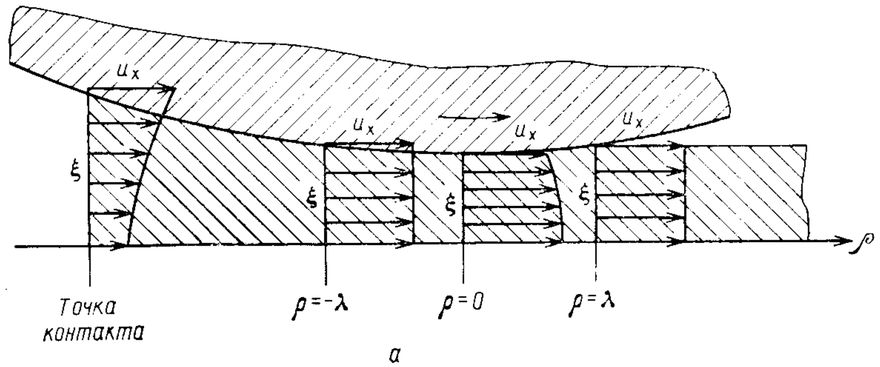
где W — ширина валков.

Выполнив интегрирование, получим:

$$P_W = 3\mu WU^2\sqrt{2R/H_0}f(\lambda) \tag{10.5-23}$$

где

$$f(\lambda) = (1-\lambda^2)[\operatorname{arctg}\lambda - \operatorname{arctg}\rho_2] - \frac{(\lambda-\rho_2)(1-\rho_2\lambda)}{1+\rho_2^2} \tag{10.5-24}$$



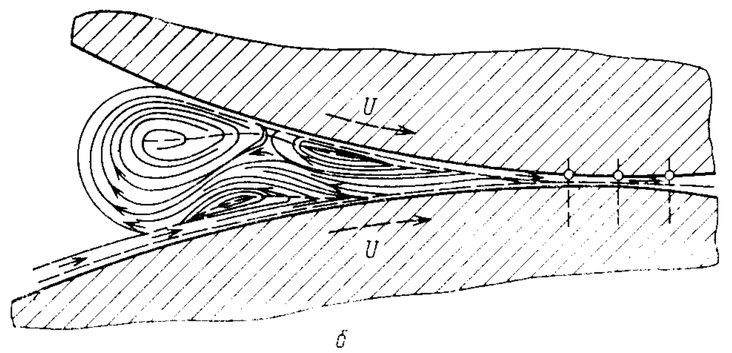


Рис. 10.26. Картина движения полимера в зазоре между вращающимися валками: *а* — профили скоростей материала между валками, полученные по уравнению (10.5-16) для $\lambda^2 = 0{,}1$; *б* — картина течения, полученная Уикрюером [17] с помощью цветных трассеров (видна циркуляция, которая не предсказывается моделью Гаскелла).

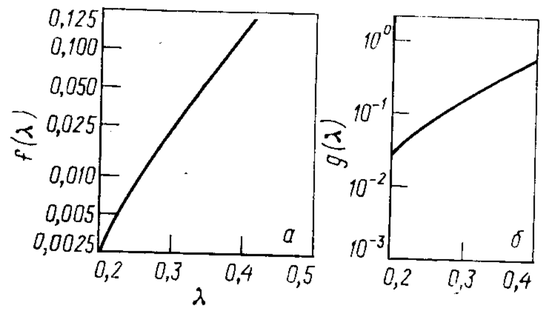


Рис. 10.27. Универсальные функции, используемые для расчета мощности и распорных усилий:
а — соотношение между $f(\lambda)$ и λ, полученное из уравнения (10.5-24); *б* — соотношение между $g(\lambda)$ и λ, полученное из уравнения (10.5-27).

График функции $f(\lambda)$ приведен на рис. 10.27.

Распорное усилие определится интегрированием выражения для давления из уравнения (10.5-11) по площади поверхности валков, на которую действует это давление:

$$F_N = W\sqrt{2RH_0}\int_{\rho_2}^{\lambda} P\,d\rho \tag{10.5-25}$$

В результате получим:

$$F_N = \frac{3\mu URW}{4H_0}\,g(\lambda) \tag{10.5-26}$$

где

$$g(\lambda) = \frac{\lambda-\rho_2}{1+\rho_2^2}\left[-\rho_2-\lambda-5\lambda^3(1+\rho_2^2)\right]+(1-3\lambda^2)(\lambda\,\mathrm{arctg}\,\lambda-\rho_2\,\mathrm{arctg}\,\rho_2) \tag{10.5-27}$$

Функция $g(\lambda)$ приведена на рис. 10.27. Отметим, что при подсчете силы кривизна валков не учитывалась; это следует из основного допущения, на котором основана вся модель, а именно, что $h/R \ll 1$. Исследование течения для неньютоновских жидкостей было выполнено Гаскеллом [13] в его оригинальной работе, он же представил детальные решения для бингамовских жидкостей. Позднее Мак-Келви [11] опубликовал подробное решение для модели жидкостей со степенным законом.

Как показано на рис. 10.26, *а*, $\dot\gamma_{yx}(\xi) \geqslant 0$ при $\rho < -\lambda$ и $\dot\gamma_{yx}(\xi) \leqslant 0$ при $\rho > -\lambda$, где $-\lambda$ определяет неизвестное пока место, в котором профиль давлений достигает максимальной величины ($dP/dx = 0$). Кроме того, из-за симметрии получаем удобное граничное условие: $\tau_{yx} = \dot\gamma_{yx} = 0$ при $y = 0$ ($\xi = 0$). Делая такие же упрощающие допущения, как и при анализе течения ньютоновских жидкостей, можно получить следующие выражения для профиля скоростей и величины расхода:

$$v_x = U + \frac{\mathrm{sign}\,(\dot P)}{1+s}\left[\frac{\mathrm{sign}\,(\dot P)}{m}\frac{dP}{dx}\right]^s\left(y^{1+s}-h^{1+s}\right) \tag{10.5-28}$$

$$q = 2h\left\{U-\mathrm{sign}\,(\dot P)\,\frac{h}{2+s}\left[\mathrm{sign}\,(\dot P)\,\frac{h}{m}\frac{dP}{dx}\right]^s\right\} \tag{10.5-29}$$

где функция $\mathrm{sign}\,(\dot P)$ определяется как

$$\mathrm{sign}\,(\dot P) = \frac{dP/dx}{|dP/dx|} = \begin{cases}+1 & \rho<-\lambda\\ -1 & \rho>-\lambda\end{cases} \tag{10.5-30}$$

Выражая расход через величину зазора в точке отрыва, получим следующее выражение для градиента давления:

$$\frac{dP}{d\rho} = K\,\frac{[\mathrm{sign}\,(\dot P)\,(\rho^2-\lambda^2)]^n}{(1+\rho^2)^{2n+1}} \tag{10.5-31}$$

где

$$K = \mathrm{sign}\,(\dot P)m\sqrt{\frac{2R}{H_0}}\left[\frac{(2+s)\,U}{H_0}\right]^n \tag{10.5-32}$$

Профиль давления получаем путем численного интегрирования уравнения (10.5-31), где λ соответствует уравнению (10.5-12) и определяется величиной расхода. Влияние показателей степени степенного закона на профиль давления иллюстрируется рис. 10.28.

Теоретические кривые были рассчитаны как методом конечных элементов, так и по модели Гаскелла, которая была приведена в этом разделе; оба метода дали практически одинаковые результаты. По оси ординат на рис. 10.28 отложено безразмерное давление $P/P_{\max}$, по оси абсцисс — безразмерное расстояние ρ.

Экспериментальное определение профилей давления при каландровании проводилось Бергеном и Скоттом [14].

Тензодатчик для замера давлений устанавливался в одном из валков (диаметр 0,254 м), и его показания записывались при различных режимах, соответствующих как каландрованию, так и вальцеванию. На рис. 10.28 сравниваются экспериментальные профили давления при использовании пластифицированного поливинилхлорида (к сожалению, в работе не приведена кривая течения) и теоретические кривые для ньютоновской и степенной моделей. Использовался метод сравнения Мак-Келви [11], основанный на подборе значений λ, обеспечивающих совпадение максимумов давления. Для ньютоновской жидкости хорошее согласование между экспериментальными и теоретическими данными наблюдается в области $\rho > -\lambda$.

В области $\rho < -\lambda$ теоретическая кривая проходит значительно ниже экспериментальной. Такой же результат получается, когда сравнение производится путем подбора значений вязкости, удовлетворяющих экспериментальным и теоретическим кривым при $\rho = 0$, и контролируется совпадением расположений максимумов давления, как это делалось Бергеном и Скоттом [14]. Оказалось, что выбранное по этому принципу значение эффективной вязкости на три порядка ниже, чем величина измеренной вязкости. Однако следует заметить, что последняя измерялась при значительно меньших на-

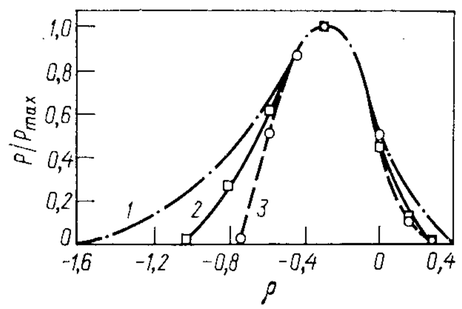


Рис. 10.28. Сравнение экспериментального профиля давлений (*1*) для пластифицированной термопластичной смолы и теоретических профилей давлений для $n = 0{,}25$ (*2*) и $n = 1{,}0$ (*3*), рассчитанных Киприссидисом и Влахопулосом [15].

пряжениях сдвига, чем те, которые имели место в области рабочего зазора.

Отклонение теории от эксперимента можно частично объяснить использованием ньютоновского приближения для описания свойств жидкости. Это косвенно подтверждается экспериментальными данными Бергена и Скотта [14], полученными на расплавах, обладающих явно выраженными неньютоновскими свойствами. Их результаты указывают на значительное отличие картины течения этих жидкостей от картины, предсказываемой моделью Гаскелла. Дальнейшее подтверждение этого вывода можно найти в работе Кипариссидиса и Влахопулоса [15]. Они показали, что для жидкостей, свойства которых описываются степенным законом, уменьшение величины n значительно снижает несогласованность между теорией и экспериментом. Это иллюстрируется рис. 10.28. Они использовали для расчета метод конечных элементов, который позволил преодолеть геометрическую неточность, имеющуюся в модели Гаскелла (хотя этот метод тоже основан на приближениях).

В принципе течение между валками лучше всего можно описать, используя цилиндрические координаты, как это было впервые сделано Ринстоном [16]. Его подход, так же как и подход, основанный на использовании метода конечных элементов, позволяет учитывать влияние на течение изменения диаметра валка, которое иногда наблюдается при несимметричном каландровании. Однако применение метода конечных элементов оказывается более гибким при описании течения как ньютоновских, так и неньютоновских жидкостей. Несколько более детально этот метод описан в гл. 16.

Серьезная экспериментальная работа по каландрованию недавно была опубликована Ункрюером [17]. Использованный им каландр имел валки диаметром 0,3 м и шириной 0,5 м. Изучалось поведение непластифицированного ПВХ и ПС. Профили давления, измеренные в различных сечениях, расположенных на разном расстоянии от середины валка, указывают на существование в области входа поперечного течения, накладывающегося на основное течение. В модели Гаскелла этот вид течения не учитывается. Ункрюер, используя цветные трассеры, исследовал также аномалии течения во входной области. Результаты подтвердили наличие поперечного потока и показали систему аномалий течения с несколькими циркуляционными областями (см. рис. 10.26, *б*). Эти результаты показывают, что во входном потоке расплава могут существовать аномалии, являющиеся следствием высокоэластических свойств расплава. Обоими эффектами модель Гаскелла, конечно, пренебрегает, поэтому не удивительно, что предсказываемые моделью результаты отличаются от экспериментально полученных данных.

10.6. Создание давления за счет нормальных напряжений

В разд. 10.1 отмечалось, что $[\nabla \cdot \tau]$ в уравнении движения — важный источник создания давления. Далее указывалось, что этот источник может быть связан или с коэффициентом вязкости, или

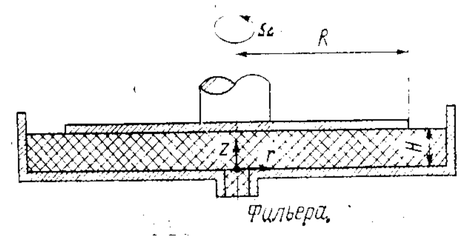


Рис. 10.29. Схема экструдера нормальных напряжений.

с коэффициентом нормальных напряжений. В этом разделе рассматривается последний случай.

Пусть имеются два диска радиуса R (рис. 10.29). Полимер помещается между дисками. Верхний диск закреплен на валу и вращается с угловой скоростью Ω. Давление создается у головки, из которой полимер выдавливается. Такая принципиальная схема моделирует экструдер, работающий с использованием нормальных напряжений; впервые он был предложен Максвеллом и Скалорой [18]. Этот агрегат изучался как теоретически, так и экспериментально [19—21]. Если поместить между дисками ньютоновскую жидкость, то при быстром вращении в ней возникают центробежные силы, которые стремятся «засосать» жидкость через центральный патрубок и выбросить ее на периферию диска, как это происходит в центробежных насосах. Однако если поместить между дисками неньютоновскую жидкость, в которой могут существовать нормальные напряжения, то будет наблюдаться противоположный эффект, а именно обращенный внутрь радиальный поток направится в патрубок.

Из уравнения (6.7-22) видно, что для конического и плоского потоков, подобных только что описанному потоку, суммарное осевое усилие, действующее на диск, можно определить, умножив площадь диска на половину первой разности нормальных напряжений. Экспериментально замеренное радиальное распределение давления показывает, что с уменьшением радиуса давление растет в соответствии с уравнением (6.7-20), учитывающим обе разности нормальных напряжений.

В данном разделе необходимо найти зависимость давления в центре от размеров и профиля диска, скорости вращения и реологических свойств расплава. Сделаем это при отсутствии радиального течения (т. е. при «закрытом выходе»), будем также пренебрегать любыми возможными вторичными потоками ($v_r = v_z = 0$), хотя такие потоки наблюдались экспериментально [19]. Это накладывает практические ограничения на создание давлений в экструдере нормальных напряжений из-за снижения верхнего предела Ω и R. И даже при этих значительных упрощающих допущениях течение между параллельными дисками не может быть связано с вязкостью, так как неисчезающий компонент скорости v_θ является функцией как r, так и z, т. е. $v_\theta = v_\theta(r, z)$. Поэтому воспользуемся уравнением КЕФ (6.3-5), которое, как отмечалось в гл. 6, позволяет описывать умеренно невискозиметрические течения с удовлетворительной точностью. Наконец, допустим, что течение является установившимся, изотермическим и соблюдается условие прилипания.

Чтобы определить, какие напряжения создаются при круговом течении КЕФ-жидкости по вращающемуся диску, сначала примем,

что поле потока этой жидкости является полем чисто вязкой жидкости; затем определим тензоры $\nabla \boldsymbol{v}$, $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$, $\boldsymbol{\omega}$, $\{\dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}\}$, $\{\boldsymbol{\omega} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}\}$ и $\{\boldsymbol{v} \cdot \nabla \dot{\boldsymbol{\gamma}}\}$, которые входят в уравнение КЕФ. Имея эти данные, подставим их в окончательное уравнение, чтобы определить те из компонентов напряжений, которые не равны нулю. Припомним, что аналогичная процедура была проделана в Примере 6.4. В конце концов эти ненулевые компоненты напряжений подставляются в уравнение движения для того, чтобы в результате получить поле давлений.

Принимая, что кинематика потока КЕФ-жидкости и ньютоновской жидкости идентична, получим, что профиль скорости при течении по стационарно вращающемуся диску (см. Задачу 5.9) описывается выражением

$$v_\theta = \Omega r \frac{z}{H} \tag{10.6-1}$$

где H — расстояние между дисками.

Затем из табл. 5.3 и 6.3 получаем:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{\Omega r}{H} \\ 0 & \dfrac{\Omega r}{H} & 0 \end{pmatrix} \tag{10.6-2}$$

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{Bmatrix} 0 & 2\Omega \dfrac{z}{H} & 0 \\ -2\Omega \dfrac{z}{H} & 0 & -\Omega \dfrac{r}{H} \\ 0 & \Omega \dfrac{r}{H} & 0 \end{Bmatrix} \tag{10.6-3}$$

Из уравнений (10.6-2) и (10.6-3) получаются следующие выражения:

$$\{\dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}\} = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \left(\dfrac{\Omega r}{H}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & \left(\dfrac{\Omega r}{H}\right)^2 \end{Bmatrix} \tag{10.6-4}$$

$$\{\boldsymbol{\omega} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}\} = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & \dfrac{2\Omega^2 rz}{H^2} \\ 0 & -\left(\dfrac{\Omega r}{H}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & \left(\dfrac{\Omega r}{H}\right)^2 \end{Bmatrix} \tag{10.6-5}$$

$$\{\dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \boldsymbol{\omega}\} = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \left(\dfrac{\Omega r}{H}\right)^2 & 0 \\ \dfrac{2\Omega^2 rz}{H^2} & 0 & -\left(\dfrac{\Omega r}{H}\right)^2 \end{Bmatrix} \tag{10.6-6}$$

Наконец, с помощью формул, приведенных на с. 159, получаем:

$$\{\boldsymbol{v} \cdot \nabla \dot{\boldsymbol{\gamma}}\} = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & -\dfrac{\Omega^2 rz}{H^2} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\dfrac{\Omega^2 rz}{H^2} & 0 & 0 \end{Bmatrix} \tag{10.6-7}$$

Подставляя предшествующие выражения в КЕФ-уравнение (6.3-5), находим:

$$\begin{pmatrix} \tau_{rr} & \tau_{r\theta} & \tau_{rz} \\ \tau_{\theta r} & \tau_{\theta\theta} & \tau_{\theta z} \\ \tau_{zr} & \tau_{z\theta} & \tau_{zz} \end{pmatrix} = -\eta \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{\Omega r}{H} \\ 0 & \dfrac{\Omega r}{H} & 0 \end{Bmatrix}$$

$$-\frac{1}{2}(\Psi_1 + 2\Psi_2) \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \left(\dfrac{\Omega r}{H}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & \left(\dfrac{\Omega r}{H}\right)^2 \end{Bmatrix} + \frac{\Psi_1}{2} \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\left(\dfrac{\Omega r}{H}\right)^2 & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{\Omega r}{H} \end{Bmatrix} \tag{10.6-8}$$

Итак, компоненты напряжений для принятой кинематики потока и для $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \dot{\boldsymbol{\gamma}}_{\theta z}(r) = \Omega r/H$ равны:

$$a)\ \tau_{rr} = 0$$

$$b)\ \tau_{\theta\theta} = -(\Psi_1 + \Psi_2)\left(\frac{\Omega r}{H}\right)^2 = -(\Psi_1 + \Psi_2)\dot{\gamma}^2$$

$$c)\ \tau_{zz} = -\Psi_2\left(\frac{\Omega r}{H}\right)^2 = -\Psi_2\dot{\gamma}^2 \tag{10.6-9}$$

$$d)\ \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = -\eta\frac{\Omega r}{H} = -\eta\dot{\gamma}$$

$$e)\ \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = \tau_{rz} = \tau_{zr} = 0$$

Выразим разности нормальных напряжений, имея в виду, что в данном случае θ — это направление 1, z — направление 2 и r — направление 3:

$$\tau_{11} - \tau_{22} = -\Psi_1\left(\frac{\Omega r}{H}\right)^2 = -\Psi_1\dot{\gamma}^2 \tag{10.6-10}$$

$$\tau_{22} - \tau_{33} = -\Psi_2\left(\frac{\Omega r}{H}\right)^2 = -\Psi_2\dot{\gamma}^2 \tag{10.6-11}$$

Зная все компоненты тензора напряжений и воспользовавшись уравнением движения, получим три его составляющие [21]:

$$-\rho\frac{v_\theta^2}{r} = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \tag{10.6-12}$$

$$\partial P/\partial\theta = 0 \tag{10.6-13}$$

$$\partial P/\partial z = 0 \tag{10.6-14}$$

Полученные выражения показывают, что давление — это функция только координаты r. Подставляя уравнения (10.6-9) и (10.6-1) в (10.6-12), получим:

$$\frac{dP}{dr} = \rho\Omega^2 r\left(\frac{z}{H}\right)^2 - (\Psi_1 + \Psi_2)\left(\frac{\Omega}{H}\right)^2 r \qquad (10.6\text{-}15)$$

Первый член справа — результат действия центробежных сил, повышающих давление с увеличением r. Отметим определенное несоответствие между допущениями и результатами. Для принятого профиля скорости из уравнения движения следует, что $P \neq f(z)$, в то время как уравнение (10.6-15) указывает на зависимость давления от z. В действительности следовало бы определить составляющую циркуляционного потока, возникающую вследствие действия центробежных сил, существование которого приводит к сохранению величин $\partial P/\partial z$, v_z и v_r. Решение поэтому должно было бы быть ограничено условиями, при которых этим потоком можно пренебречь, так как представляет интерес только частный случай, когда влияние центробежных сил мало по сравнению с действием нормальных напряжений, представленных вторым справа членом уравнения (10.6-15). Поэтому, усредняя P по z, получим:

$$\frac{d\bar{P}}{dr} = \rho\frac{\Omega^2 r}{3} - (\Psi_1 + \Psi_2)\left(\frac{\Omega}{H}\right)^2 r \qquad (10.6\text{-}16)$$

В гл. 6 приведено экспериментальное свидетельство того, что в исследованной области скоростей сдвига ψ_1 положительно, ψ_2, возможно, отрицательно и что $-\psi_2/\psi_1 \approx 0{,}1$. Таким образом, $d\bar{P}/dr < 0$, и давление будет увеличиваться при уменьшении радиуса, противодействуя центробежным силам и преодолевая их.

Можно проинтегрировать уравнение (10.6-16), чтобы получить давление при $r = 0$:

$$\bar{P}(0) = \bar{P}(R) + \left(\frac{\Omega}{H}\right)^2 \int_0^R (\Psi_1 + \Psi_2)\, r\, dr - \rho\frac{\Omega^2 R^2}{6} =$$

$$= \bar{P}(R) + \int_0^{\Omega R/H} (\Psi_1 + \Psi_2)\,\dot{\gamma}\, d\dot{\gamma} - \rho\frac{\Omega^2 R^2}{6} \qquad (10.6\text{-}17)$$

Полагая, что Ψ_1 и Ψ_2 не зависят от скорости сдвига, получим следующее выражение для $\bar{P}(0)$:

$$\bar{P}(0) = \bar{P}(R) + \frac{1}{2}\left(\frac{\Omega R}{H}\right)^2 (\Psi_1 + \Psi_2) - \rho\frac{\Omega^2 R^2}{6} \qquad (10.6\text{-}18)$$

Это — основное расчетное уравнение, используемое при конструировании экструдеров, в которых используется эффект Вайссенберга.

Итак установлено, что максимальное давление в центре диска пропорционально квадрату величины $\Omega R/H$, которая является скоростью сдвига при $r = R$. Более того, сопоставление уравнений (10.6-18), (10.6-10) и (10.6-11) показывает, что создаваемое давление является результатом суммирования первых и вторых разностей нормальных напряжений $-[(\tau_{11} - \tau_{22}) + (\tau_{22} - \tau_{33})]$, причем при

$r = R$ из этой суммы необходимо вычесть центробежную силу. Поскольку Ψ_2, по-видимому, отрицательно, оно противодействует нагнетанию; следовательно, основным источником давления нагнетания в экструдере Вайссенберга является первая разность нормальных напряжений.

Пример 10.2. Максимальное давление в экструдере Вайссенберга.

Рассчитайте максимальное давление (при «закрытом выходе») в экструдере Вайссенберга, состоящем из двух дисков радиусом 25 см, отстоящих друг от друга на 0,5 см, перекачивающем ПЭНП при температуре 200 °С и частоте вращения диска 60 об/мин.

Р е ш е н и е. Ввиду отсутствия достоверных данных о величине Ψ_2 и учитывая, что она составляет около 10 % от Ψ_1, будем считать, что $\Psi_2 = 0$. Скорость сдвига изменяется от нуля в центре до максимума при $r = R$, т. е. $\dot{\gamma}(R) = \Omega R/H = 314{,}2\ с^{-1}$. На рис. 6.12 приведены экспериментальные данные о Ψ_1 для ПЭНП. При температуре 200 °С можно использовать для расчетов следующую зависимость Ψ_1 от скорости сдвига:

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) \approx 9\cdot 10^4 \dot{\gamma}^{-0{,}92}$$

Будем считать, что эта зависимость сохраняется для скорости сдвига, большей 10 $с^{-1}$. Тогда, подставляя эту зависимость в уравнение (10.6-17) и принимая $P(R) = 0$ при плотности расплава 0,75 г/см^3, получим:

$$\bar{P}(0) = \frac{9\cdot 10^4}{1{,}08}\, 314{,}2^{1{,}08} - \frac{0{,}75\cdot 25^2}{6} = 4{,}17\ \text{МПа}$$

Заслуживают упоминания два факта: 1) давления, создаваемые нормальными напряжениями, конечно, значительно больше (в 10^5 раз) давлений, возникающих вследствие действия центробежных сил; 2) уровень создаваемого максимального давления значителен, но для применения процесса на практике недостаточно высок, так как из-за вторичных потоков возникают ограничения для Ω и R.

Радиальный поток пока не учитывался, но в экструдере Вайссенберга конечной целью является экструзия полимера через головку. Такой поток вызывает потери давления в направлении к центру и, следовательно, снижает максимальное давление на входе в головку. Результирующий расход определяется сопротивлением головки; при установившихся условиях течения подъем давления в радиальном направлении равняется падению давления в головке. Точное решение этой задачи течения затруднительно. Макоско с сотр. [22] предложили следующее приближенное аналитическое решение, которое хорошо согласуется с экспериментами. Они предположили, что так как при закрытом выходе давление поднимается в зависимости от нормальных напряжений (ΔP_{NS}), то уменьшение давления между дисками из-за радиального потока (ΔP_{RS}) и входные потери

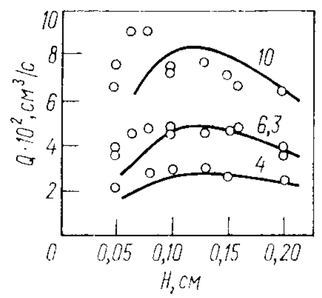


Рис. 10.30. Производительность дискового экструдера в зависимости от зазора между дисками диаметром 5 см. Используемый полимер — раствор полиакриламида при 28 °С. Кривые — результаты расчетов для головки длиной 0,482 см и диаметром 0,244 см. Числа у кривых — скорость вращения диска (рад/с).

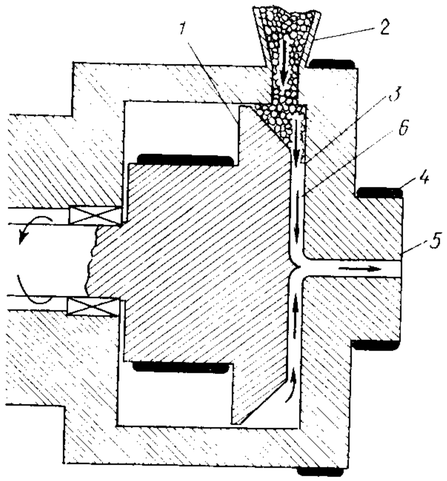


Рис. 10.31. Схематическое изображение пластицирующего экструдера нормальных напряжений:

1 — вращающийся диск; *2* — загрузочное устройство; *3* — неподвижный диск; *4* — нагреватель; *5* — головка; *6* — полимер.

в головке (ΔP_{DE}) связаны с действительной потерей давления при нагнетании расплава через головку следующим образом:

$$\Delta P_T = \Delta P_{NS} - \Delta P_{RS} - \Delta P_{DE} \quad (10.6\text{-}19)$$

Затем они определили отдельно каждую из составляющих давления и сравнили полученные результаты с экспериментальными данными. На рис. 10.30 приведены результаты решения в сравнении с экспериментальными данными для раствора полиакриламида. Существует оптимальное значение зазора, обеспечивающее получение максимальной производительности. Физическим обоснованием для того оптимума является то, что от H зависит как подъем давления в результате нормальных напряжений, так и потери давления вследствие воздействия радиального вязкого потока.

Экструдер Вайссенберга можно использовать для получения расплава, как показано на рис. 10.31. Из-за ограниченной способности его к созданию давления были разработаны различные модификации, одна из них в комбинации с червяком. Это приспособление нашло ограниченное применение как экструзионная система, хотя последняя модификация [23] имеет некоторые достоинства при работе с трудносмешиваемыми веществами.

10.7. Методы создания давления, в которых используются камеры с переменным объемом

В следующих четырех разделах анализируются четыре важных в практическом отношении устройства (рис. 10.32), в которых расплав нагнетается посредством внешнего (механического) гидростатического давления; в каждом случае результатом является течение из полости с уменьшающимся объемом. Такие устройства включают движущийся в осевом направлении в цилиндре поршень, два параллельных сближающихся плоских диска, две вращающиеся взаимозацепляющиеся шестерни или два взаимозацепляющихся вращающихся червяка. Первые два устройства позволяют проводить периодическое нагнетание. В устройстве плунжерного типа внешняя движущаяся поверхность поршней перпендикулярна главному направлению потока, в то время как в двухдисковом устройстве направление движения поверхности обжатия параллельно главному

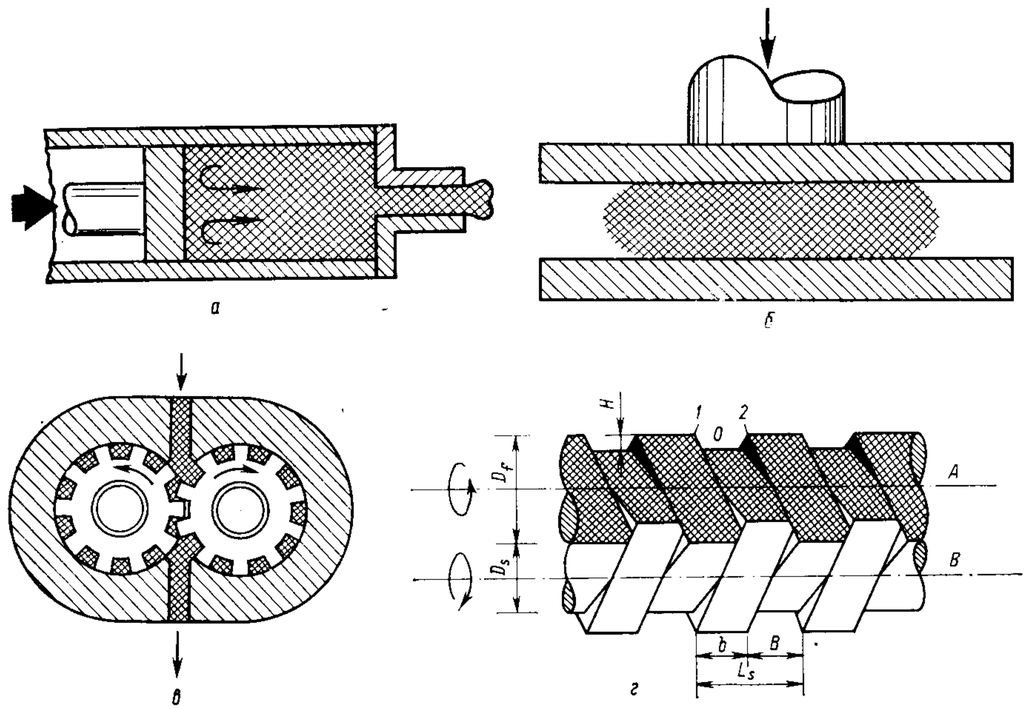


Рис. 10.32. Схематическое изображение четырех конструкций с разной геометрией рабочих органов, в которых внешнее механическое усилие используется для нагнетания и повышения давления потока расплава:

а — поршень, перемещаемый в цилиндре; *б* — диски с осевым перемещением; *в* — вращающиеся шестерни с зацеплением; *г* — зацепляющиеся червяки со встречным вращением.

направлению потока. Шестеренчатый насос и двухчервячный экструдер работают непрерывно.

Можно отметить несколько преимуществ нагнетания расплава за счет его прямого смещения по сравнению с нагнетанием расплава по механизму вынужденного течения за счет сил вязкого трения, вызванных относительным движением рабочих поверхностей. Результат, достигаемый последним способом, сильно зависит от условий на движущейся поверхности, таких, как температура стенки, проскальзывание на стенке или кажущееся проскальзывание на стенке, вызванное миграцией к ней компонентов с низкой вязкостью. На нагнетание расплава за счет его прямого смещения эти факторы практически не влияют. Более того, управление величиной объемной производительности при этом оказывается проще по сравнению с управлением расходом вынужденного течения, а его чувствительность к колебаниям давления — меньше.

10.8. Плунжерный экструдер

Как отмечалось в гл. 1, впервые в области переработки полимерных материалов устройство плунжерного типа было применено для экструзии гуттаперчи. Основным недостатком экструдеров этого типа, внедренных в Англии в 1845 г., является периодичность работы.

Пытаясь устранить этот недостаток, Вестовер [24] сконструировал плунжерный экструдер непрерывного действия, который состоял из четырех цилиндров с плунжерами: два для плавления и два для нагнетания расплава. Оригинальный пробковый кран соединял между собой все цилиндры и обеспечивал непрерывность экструзии. В современной практике переработки полимеров плунжерные устройства гораздо чаще применяются для литья под давлением и прессования, чем для экструзии. В этих случаях прерывистый характер их работы не имеет существенного значения, так как сами методы переработки предполагают периодичность работы.

Как плунжерные машины старых моделей для литья под давлением, так и современные литьевые машины с поступательно-вращательным движением червяка создают давление впрыска за счет движения вперед плунжера или червяка, действующего как плунжер и продавливающего расплав в литьевые формы. Давление на переднюю поверхность плунжера зависит от силы, действующей на плунжер, и площади поперечного сечения цилиндра. Его подбирают с учетом свойств полимера, конфигурации литьевой формы и требуемой производительности (см. гл. 14).

Течение, которое возникает в цилиндре перед продвигающимся плунжером, однако, не является простым. Чтобы легче представить это течение, свяжем с плунжером систему координат, которая может двигаться вместе с ним (лагранжева система координат). В этой системе координат цилиндр будет двигаться с постоянной скоростью V_0. При осевом движении цилиндр будет увлекать за счет сил трения примыкающую к нему жидкость в направлении «неподвижного» плунжера. Когда жидкость приблизится к плунжеру, она должна приобрести радиальную скорость и двигаться к центру цилиндра до тех пор, пока, постепенно замедляя свое движение, не достигнет места, где осевая скорость будет равна нулю. Так как жидкость непрерывно движется внутрь, то она приобретает положительную осевую скорость. В результате кольцевая оболочка жидкости движется к плунжеру, а внутренняя «сердцевина» — от него. Такой тип течения был определен Роузом [25] как «обратное фонтанирование» («фонтанирующее течение» будет рассмотрено в разд. 14.1 при изучении заполнения литьевой формы).

Полагая, что жидкость проскальзывает по поверхности плунжера и обладает ньютоновской вязкостью, несжимаема и находится в изотермических условиях, получим математическую формулировку задачи в форме, которая дает следующее приближение для профиля скоростей:

$$v_z = V_0 \left(1 - \frac{2r^2}{R^2}\right)\left(1 - e^{-z\sqrt{6}/R}\right) \qquad (10.8\text{-}1)$$

$$v_r = -\frac{V_0 \sqrt{6}\, r}{R^3}\,(R^2 - r^2)\, e^{-z\sqrt{6}/R} \qquad (10.8\text{-}2)$$

Отметим, что если в уравнении (10.8-1) V_0 суммируется с v_z, то обычное представление о системе координат, в которой цилиндр неподвижен, а плунжер движется, снова оказывается справедли-

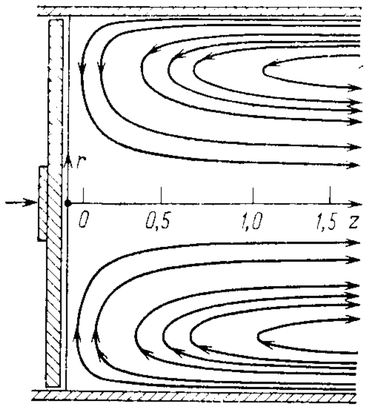


Рис. 10.33. Линии тока перед движущимся поршнем, рассчитанные в предположении, что поток изотермический, жидкость ньютоновская, а трение жидкости о поверхность поршня отсутствует (жидкость проскальзывает у поверхности поршня).

вым. В этой обычной системе координат при больших значениях z профиль осевой скорости сводится к пуазейлеву профилю скоростей. Интересно отметить на будущее, что из приведенных выше выражений для профиля скоростей следует, что на расстоянии половины диаметра и одного диаметра от плунжера осевая скорость составляет соответственно 91 и 99 % от скорости при полностью развитом профиле.

И, наконец, отметим, что при $r = R/\sqrt{2}$ скорость v_z равна нулю для всех z (т. е. в системе координат, связанной с неподвижным цилиндром, осевая скорость жидкости при этом значении радиуса равна скорости плунжера). При $r > R/\sqrt{2}$ жидкость течет в направлении к плунжеру, а при $r < R/\sqrt{2}$ — от плунжера, как показано на рис. 10.33, на котором изображены линии тока.

Течение жидкости в устройстве типа плунжер—цилиндр и циркуляционное движение (эффект обратного фонтанирования) важно учитывать при литье под давлением, так как его существование проявляется в ширине функции распределения времен пребывания и последовательности истечения различных участков дозы расплава. Этот эффект также должен быть принят во внимание при объяснении неоднородности времен пребывания дозы расплава в литьевом пластикаторе.

10.9. Течение расплава между двумя сближающимися параллельными дисками

Течению расплава, сжимаемого между двумя параллельными дисками, как отмечалось ранее, присущи все характерные особенности течения при литье под давлением. Эту геометрическую конфигурацию и этот тип течения используют также в некоторых системах гидродинамической смазки и в различных приборах для реологических исследований асфальта и других вязких жидкостей. Пластометр Вильямса, работа которого основана на этом принципе, использовался в резиновой промышленности многие годы [27]. Недавно Лейдер и Берд [28] указали на преимущества этого простого геометрического решения для скоростных реологических испытаний полимерных расплавов.

С точки зрения гидродинамики задача заключается в описании изотермического течения несжимаемой жидкости, которая растекается между двумя дисками радиусом R и первоначальным зазором $2h_0$ под действием постоянной силы F, приложенной нормально к ди-

скам. Необходимо установить зависимость между величиной приложенной силы и зазором между дисками, а также между приложенной силой и профилем давления. Решение этой задачи при определенных допущениях было получено как для ньютоновских, так и для неньютоновских жидкостей. Лейдер и Берд [28] критически рассмотрели различные решения и пришли к выводу, что решение для квазистационарного течения степенной жидкости описывает экспериментальные результаты при медленном сжатии расплава. Однако для описания экспериментальных результатов при быстром сжатии необходимы решения, использующие исходные уравнения, в которых учитывается явление перенапряжения. Для этого Лейдер и Берд предложили для описания напряжений сдвига в ходе эксперимента по сжатию диска следующую зависимость:

$$\tau_{rz} = m\left(-\frac{dv_r}{dz}\right)^n [1 + (b\dot{\gamma}t - 1)\, e^{-t/(an\lambda)}] \qquad (10.9\text{-}1)$$

где m и n — известные параметры уравнения состояния степенной жидкости; λ — постоянная времени; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига; a и b — два дополнительных параметра.

Сначала решим задачу течения степенной жидкости, как предлагалось Скоттом [29] и было выполнено Лейдером и Бердом [28]. В добавление к допущению о квазиустановившемся состоянии используем допущения, принятые в теории смазки. В свете этих упрощающих допущений степенная модель в цилиндрических координатах, показанных на рис. 10.34, упрощается до уравнения

$$\tau_{rz} = m\left(-\frac{dv_r}{dz}\right)^n \qquad (10.9\text{-}2)$$

а уравнение неразрывности сводится к соотношению

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r) + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \qquad (10.9\text{-}3)$$

Интегрируя его, получим:

$$-\dot{h}\pi r^2 = 2\pi r \int_0^h v_r\, dz \qquad (10.9\text{-}4)$$

где $\dot{h} = dh/dt$ — мгновенная скорость диска.

Радиальная составляющая уравнения движения, если пренебречь инерционными членами и членами, учитывающими вклад нормальных напряжений, сводится к виду:

$$\partial\tau_{rz}/\partial z = -\partial P/\partial r \qquad (10.9\text{-}5)$$

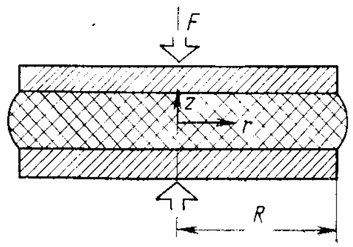


Рис. 10.34. Схема движения материала при сжатии (движение рассматривается в цилиндрической системе координат, начало которой помещено посередине между дисками).

Временна́я зависимость v_r вводится через граничные условия при $h(t)$ из уравнения (10.9-4), из которого следует:

$$v_r(h) = 0 \qquad (10.9\text{-}6а)$$

Более того, законы симметрии требуют, чтобы v_r удовлетворяла следующим условиям:

$$\partial v_r/\partial z = 0 \quad \text{или} \quad \tau_{rz} = 0 \quad \text{при} \quad z = 0 \qquad (10.9\text{-}6б)$$

Из упрощающих допущений следует, что две другие компоненты уравнения движения сводятся к $\partial P/\partial\theta = 0$ и $\partial P/\partial z = 0$; следовательно, P является функцией только r и уравнение (10.9-5) может быть проинтегрировано по z, что с учетом граничных условий (10.9-6в) дает:

$$\tau_{rz} = -\frac{\partial P}{\partial r} z \qquad (10.9\text{-}7)$$

Теперь подставим уравнение (10.9-7) в (10.9-2) и проинтегрируем последнее по z. В результате получим следующий профиль радиальной скорости:

$$v_r = \frac{h^{1+s}}{1+s}\left(-\frac{1}{m}\frac{dP}{dr}\right)^s \left[1 - \left(\frac{z}{h}\right)^{1+s}\right] \qquad (10.9\text{-}8)$$

где $s = 1/n$.

Заметим, что этот профиль скоростей идентичен профилю скоростей при полностью развитом течении степенной жидкости между параллельными пластинами. Подставляя уравнение (10.9-8) в (10.9-4), а затем интегрируя, получим дифференциальное уравнение, описывающее зависимость градиента давления от мгновенной скорости диска:

$$\frac{dP}{dr} = -m\left(\frac{2+s}{2h^{s+2}}\right)^n (-\dot{h})^n r^n \qquad (10.9\text{-}9)$$

Интегрируя это уравнение, получим выражение для профиля давлений:

$$P = P_a + m\frac{(2+s)^n (-\dot{h})^n R^{1+n}}{2^n (n+1) h^{1+2n}}\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{1+n}\right] \qquad (10.9\text{-}10)$$

где P_a — атмосферное давление.

Максимум давления, как и предполагалось, находится в центре диска. Суммарную силу F_N, которую необходимо приложить к диску для поддержания скорости $\dot{h}$, можно определить, интегрируя уравнение (10.9-10) по поверхности диска:

$$F_N = m\pi\frac{(2+s)^n}{2^n (3+n)}\frac{(-\dot{h})^n R^{3+n}}{h^{1+2n}} \qquad (10.9\text{-}11)$$

Уравнение (10.9-11) и есть уравнение Скотта, которое для случая постоянной силы, приложенной к диску, позволяет выразить зазор между дисками как функцию времени:

$$\frac{h(t)}{h_0} = \left[1 + \frac{2(1+s)(3+n)^s}{2+s}\left(\frac{F_N}{m\pi R^2}\right)^s \left(\frac{h_0}{R}\right)^{1+s} t\right]^{-n/(1+n)} \qquad (10.9\text{-}12)$$

где $h_0 = h(0)$.

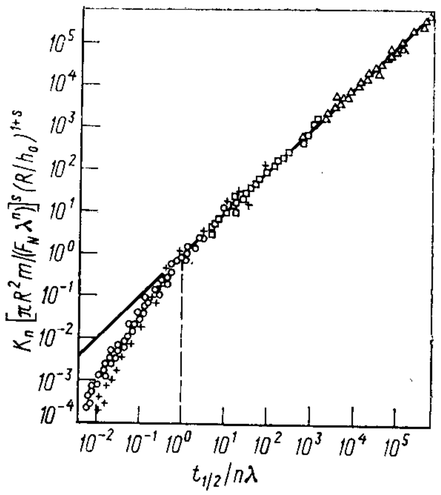


Рис. 10.35. Безразмерный график, построенный по 181 точке на основании экспериментальных данных Лейдера [30], для течения при сжатии четырех жидкостей:

△ — силиконовое масло; □ — 1 %-ный раствор гидроксиэтилцеллюлозы; ○ — 0,5 %-ный раствор в глицерине; + — раствор полиизобутилена; сплошная линия — результаты расчета по уравнению Скотта, пунктирная — начало высокоэластических эффектов при $t_{1/2}/n\lambda \approx 1$. Значения коэффициентов для степенного закона следующие:

	m	n	m'	n'	λ
△	106	1,000	8	1,500	0,00143
□	21	0,400	30	0,567	0,238
○	25	0,333	410	0,830	129
+	140	0,350	1700	0,677	247

Окончательно значение полупериода, т. е. времени, необходимого для того, чтобы уменьшить величину первоначального зазора в 2 раза, можно выразить из уравнения (10.9-12):

$$\frac{t_{1/2}}{n} = K_n \left(\frac{m\pi R^2}{F_N}\right)^s \left(\frac{R}{h_0}\right)^{1+s} \quad (10.9\text{-}13), \quad \text{где } K_n = \frac{2^{1+s}-1}{2n} \frac{2+s}{1+s} \left(\frac{1}{3+n}\right)^s \quad (10.9\text{-}14)$$

Результаты экспериментальной проверки полученного выражения приведены на рис. 10.35, на котором представлено уравнение (10.9-13) в безразмерной форме. Лейдер [30] представил $t_{1/2}$ в безразмерной форме, разделив его на $n\lambda$. Ясно, что уравнение Скотта согласуется с экспериментальными результатами при $t_{1/2}/n\lambda \geqslant 1$. Отклонения, наблюдающиеся ниже этого значения, связаны с высокоэластической природой полимеров и, как уже отмечалось, в частности, с явлением перенапряжения. Лейдер и Берд [28] рекомендуют учитывать этот эффект с помощью эмпирических поправок, введенных в соотношение (10.9-1) на основании опытных данных. Окончательное выражение для силы F_N при использовании этого соотношения имеет вид:

$$F_N = m\pi \times$$
$$\times \frac{(2+s)^n}{2^n(3+n)} \frac{(-\dot{\gamma})^n R^{3+n}}{h^{1+2n}} \left[1 + \left(\frac{2+s}{2^{1+s}} \frac{-\dot{\gamma} h_0^s R}{h^{2+s}} bt - 1\right) e^{-t/(an\lambda)}\right] \quad (10.9\text{-}15)$$

Выбор постоянной времени λ предлагают производить на основе параметров m и n степенного закона и соотношения, аналогичного степенному закону, для функции $\psi_1(\dot{\gamma}) = m_1\dot{\gamma}^{n_1-2}$ первой разности нормальных напряжений (см. разд. 6.7):

$$\lambda = \left(\frac{m_1}{2m}\right)^{1/(n_1-n)} \quad (10.9\text{-}16)$$

Выбор параметров a и b следует производить так, чтобы наилучшим образом описать зависимость напряжения сдвига на начальной

стадии эксперимента с постоянной скоростью сдвига. Если следовать этой процедуре при оценке параметров λ, a и b, то по уравнению (10.9-15) можно правильно предсказать направление и величину отклонения экспериментальных данных от уравнения Скотта (см. рис. 10.35).

10.10. Шестеренчатый насос

Шестеренчатые насосы (см. рис. 10.32, *в*) широко применяют для перекачивания различных жидкостей. Использование течения, вызванного уменьшением объема нагнетательной камеры, позволяет точно дозировать расход шестеренчатых насосов при сохранении высокого давления на выходе — сочетание, необходимое при перекачивании низковязких масел. Гидравлические системы многих машин для литья под давлением включают в себя шестеренчатые насосы, хотя имеется тенденция замены их лопастными насосами. Шестеренчатые насосы также нашли свое применение при перекачивании и нагнетании полимерных расплавов, в частности низковязких. Поэтому их часто используют как бустерные насосы в сочетании с пластицирующим червячным экструдером для низковязких полимеров (например, полиамида) как для поддержания давления, так и для точного регулирования расхода (например, при изготовлении прядильного волокна). Шестеренчатые насосы как устройства с высокой производительностью применяются при грануляции полиолефинов, поступающих непосредственно из реактора. Комбинация из трех последовательно соединенных шестеренчатых насосов при питании их твердыми гранулами была предложена Паскуэтти [31] для плавления и перекачивания расплава.

Принцип действия шестеренчатого насоса очень прост. Обратимся к рис. 10.32, *в*. Подаваемая жидкость забирается в полости, возникающие между расходящимися смежными зубьями шестерни. При вращении шестерни жидкость транспортируется из зоны входа в зону выхода. В это время жидкость заперта между смежными зубьями и корпусом, при этом происходит небольшая утечка жидкости через зазоры. Относительное движение шестерни и корпуса вызывает циркуляционное течение, подобное циркуляционному потоку, возникающему в нормальном сечении канала червячного экструдера, рассмотренного в разд. 10.3. Вход и выход насоса отделены друг от друга сцепленными зубьями шестерен. Входящие в зацепление зубья выдавливают расплав из впадины между зубьями. Колебания давления на выходе и величины объемного расхода возникают каждый раз, когда следующая пара зубьев достигает зоны выхода Зубья шестерен обычно имеют эвольвентный профиль (рис. 10.36). В прямозубых шестернях жидкость может быть заперта между зацепляющимися зубьями, что приводит к возникновению утечек, чрезмерному шуму и износу. Для масел с малой вязкостью эта проблема в некоторой степени решается применением разгрузочных канавок переменной конфигурации. Так как это не дает результата для высоковязких расплавов, то используют шестерни с шеврон-

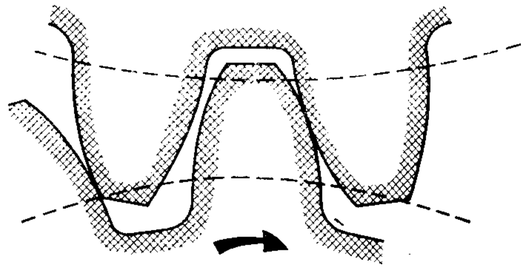


Рис. 10.36. Форма зубьев шестеренчатых насосов.

ными зубьями. Войдя в зацепление, зубья такого типа выжимают расплав от центра к периферии.

В идеальном случае производительность шестеренчатых насосов определяется величиной перемещаемого объема и, следовательно, не зависит от реологических характеристик жидкости. Однако в действительности некоторое количество жидкости просачивается между гребнем зуба и корпусом, между торцами шестерни и корпусом и между сцепленными зубьями шестерен, снижая при этом эффективность работы насоса. Потоки утечек зависят, конечно, от вязкости жидкости. Давление выхода зависит от сопротивления, установленного на выходе.

Применение шестеренчатых насосов для перекачивания и нагнетания расплавов полимеров сопряжено с рядом ограничений. Подача жидкости на вход насоса под действием силы тяжести или под низким давлением (как в случае питания гранулятом) оказывается возможной только до определенного значения вязкости расплава, выше которого полимер не будет поступать в пространство между зубьями. Это приводит к «голодному» питанию. Другим ограничением являются распорные усилия, возникающие между находящимися в зацеплении зубьями, из-за которых происходит «выдавливание» расплава. Эти силы стремятся раздвинуть шестерни и вызывают их разнос. Эта проблема усугубляется при перекачивании высоковязких расплавов. И, наконец, из-за существования зон застоя шестеренчатый насос не пригоден для перекачивания расплавов полимеров, чувствительных к перегреву и механодеструкции при сдвиге.

Теоретический анализ механики шестеренчатого насоса включает в себя определение различных потоков утечки с учетом гидродинамического поведения расплава при сжатии между находящимися в зацеплении зубьями и циркуляционного потока в зазорах. Применительно к маслам с малой вязкостью потоки утечки были проанализированы Исхибаши [32]. По-видимому, до сих пор не было предпринято ни одной попытки анализа течения при сжатии жидкости между зубьями, где в добавление к простому вязкостному течению существенную роль могут играть как высокоэластические деформации, так и другие неньютоновские эффекты. Циркуляционное течение в зазоре тоже подлежит рассмотрению.

На рис. 10.37 приведены экспериментальные характеристики шестеренчатого насоса, предназначенного для перекачивания ПЭНП [33]. Насос имеет двойные геликоидальные шестерни диаметром 14,2 см и шириной 11,4 см, с числом зубьев 14, высотой зуба 1,7 см и углом спирали 30°. Теоретические характеристики насоса имеют вид прямых линий. Экспериментальные точки располагаются выше

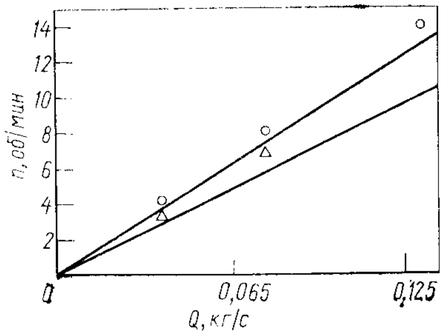


Рис. 10.37. Производительность Q шестеренчатого насоса в зависимости от скорости вращения n шевронной геликоидальной шестерни диаметром 14,2 см и шириной 11,4 см при нагнетании расплавов ПЭНП (○) и ПС (△). Кривые — теоретические зависимости для расплавов с соответствующей плотностью [33].

теоретической линии, тем самым указывая на существование потоков утечки. Это расхождение возрастает с увеличением расхода или давления на выходе. Для этого насоса характерна высокая производительность при относительно низких скоростях вращения.

10.11. Двухчервячный экструдер с зацепляющимися червяками

Двухчервячные экструдеры имеют различное устройство: червяки могут вращаться в одном или в противоположных направлениях, они могут не находиться в зацеплении или быть частично или полностью зацепленными, а также иметь другие геометрические различия. Систематизированная классификация конструкций двухчервячных экструдеров, которая необходима для лучшего понимания принципа работы, была недавно предложена Германом с сотр. [34], который отметил, что только полностью зацепляющиеся червяки с противоположным направлением вращения (рис. 10.32, *г*, 10.38) могут применяться для нагнетания (см. Задачу 10.13). Теоретический анализ этой последней конструкции и является предметом данного раздела.

Самый простой способ представить механизм транспортировки в двухчервячном экструдере — это поместить наблюдателя в канале червяка [35]. Остановим вращение червяка, поместим наблюдателя в точку O (см. рис. 10.32) и попросим его обследовать пространство вокруг себя. Он сообщит, что находится у основания червяка A, что над собой видит поверхность корпуса, а слева и справа от себя — «стены» (гребни *1* и *2*), которые полностью перекрывают зазор между «полем» и «потолком». Если затем он отправится вдоль канала в направлении головки, то прежде чем он уйдет достаточно далеко, небольшой участок цилиндрической поверхности (червяк B) преградит ему путь. Не имея возможности двигаться вперед, он повернется и направится назад по направлению к загрузочному устройству. Пройдя

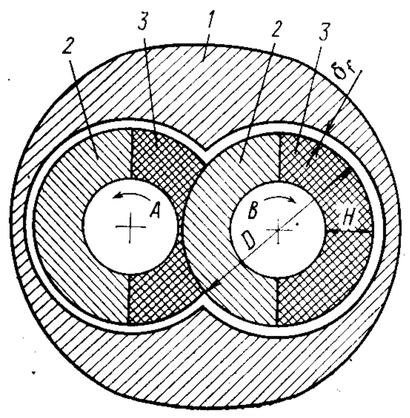


Рис. 10.38. Схематическое изображение поперечного сечения корпуса двухчервячного экструдера с противоположно вращающимися червяками: *1* — корпус; *2* — гребень *3* — расплав.

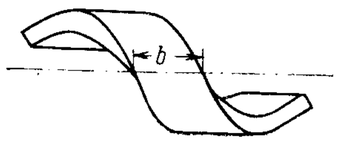


Рис. 10.39. Пространственное изображение «сегментов» канала, образуемых при зацеплении двух червяков.

один виток, он обнаружит, что канал еще раз перекрыт цилиндрическим выступом. Он сообщит, что заключен между твердыми стальными стенами, и так как ему ничего не остается лучшего, то он попытается изобразить свое «помещение» в трех измерениях (рис. 10.39). Полученные таким образом сведения показывают, что при зацеплении двух зеркально-симметричных (встречного вращения) червяков непрерывный винтовой канал разбивается на короткие участки, длина которых меньше, чем одного полного витка. Что произойдет, если червяки начнут вращаться? Наш наблюдатель, помещенный на «пятачке», будет вращаться, и у него будет впечатление, что все вокруг движется и он постоянно ударяется о стены. Затем прикажем ему двигаться таким образом, чтобы стенки не приближались к нему, несмотря на то что они двигаются параллельно друг другу. Для него это будет довольно легко выполнить, потому что все, что он должен для этого делать — это двигаться с осевой скоростью:

$$V_t = L_s N \tag{10.11-1}$$

где L_s — шаг винта, показанный на рис. 10.32, *г*; N — скорость вращения червяка.

Что увидит наблюдатель, двигаясь с этой скоростью в осевом направлении? Во-первых, конечно, он скажет, что перемещается с той же скоростью, что и расплав в направлении головки. Во-вторых, с его точки зрения (лагранжевы координаты), поверхность цилиндра движется со скоростью V_t в противоположном направлении, а основание червяка — по винтовой линии со скоростью

$$V_s = NZ_s \tag{10.11-2}$$

Здесь Z_s — длина спирали для одного полного оборота основания червяка, которая определяется по следующему уравнению, аналогичному уравнению (10.3-7):

$$Z_s = L_s/\sin\theta_s \tag{10.11-3}$$

где θ_s — винтовой угол при основании червяка.

Из трех уравнений, приведенных выше, получаем:

$$V_s = V_t/\sin\theta_s \tag{10.11-4}$$

Гребни, конечно, будут двигаться в том же направлении, что и основание червяка. Теперь, когда геометрия процесса ясна, можно рассмотреть детали математической модели. Такая модель имеет ряд особенностей с точки зрения инженерных приложений. Сначала нужно определить соотношение между производительностью или объемным расходом, геометрическими размерами экструдера и параметрами процесса. Это — относительно простая задача при полностью изолированных сегментах канала, когда, например, экструдер с двумя червяками противоположного вращения является только нагнетающим насосом. При отсутствии связи между сегментами

канала давление в каждом сегменте не зависит от давления на выходе у головки, за исключением периода, когда отдельные «камеры» достигают головки и соединяются с выходом. В это время «цилиндр» или «валик», перекрывающий сегмент канала выше по течению, работает как плунжер, проталкивая расплав в головку с постоянной скоростью. Давление на выходе зависит от сопротивления головки. Как в шестеренчатых насосах, давление выхода связано с изменением во времени расхода и давления из-за следующих друг за другом подключений «камер» к выходу двухчервячного экструдера.

Обычно, однако, сегменты канала не могут быть полностью отделены друг от друга. Зазоры, существующие между поверхностями двух червяков, позволяют расплаву перетекать из камеры в камеру. Величина этого потока утечки зависит от перепада давлений между двумя соседними камерами. Но так как существует связь между камерами на всем пути к головке, поток утечки становится функцией давления в головке.

На практике объемы камер уменьшаются по направлению к головке (например, вследствие уменьшения шага), и только камеры, находящиеся в непосредственной близости от головки, оказываются заполненными расплавом полностью; остальные заполнены частично. Работа экструдера в режиме голодного питания обычно практикуется для того, чтобы можно было управлять процессом и избежать перегрузок. Метод расчета потока утечек был разработан Константиновым и Левиным [36, 37] и Янсеном [38]. Отметим, что утечки между камерами, уменьшая расход, вызывают интенсивное перемешивание, которое является очень важной особенностью двухчервячных экструдеров. Такое смесительное воздействие возникает как между вершиной гребней одного червяка и основанием другого, так и между боковыми гранями гребней, находящимися в зацеплении.

Другим аспектом теоретической модели, которая рассматривается, является гидродинамическое поведение расплава в камере. Этот аспект связан главным образом с интенсивным перемешиванием. Гидродинамика потока в камере была рассмотрена Добозским [39] и Виманом [35].

Производительность и поток утечек

Теоретическая производительность для двухчервячной конструкции в отсутствие потока утечек может быть легко подсчитана, если обратиться к рис. 10.38 и уравнению (10.11-1). Для полностью заполненных и разделенных каналов объемный расход — это произведение осевой скорости V_t на площадь поперечного сечения расплава A_m:

$$Q = V_t A_m \tag{10.11-5}$$

Для одинаковых однозаходных червяков площадь A_m (см. рис. 10.38) равна площади поперечного сечения кольцеобразного пространства между основанием и корпусом одного червяка

$\pi (D_f - H) H$ за вычетом площади, перекрываемой боковыми гранями гребней. Таким образом, пренебрегая зазором между гребнем и корпусом, имеем:

$$A_m = \pi (D_f - H) H - \frac{D_f^2}{2} \arccos\left(1 - \frac{H}{D_f}\right) + \frac{D_f - H}{2} \sqrt{H (2D_f - H)} \quad (10.11\text{-}6)$$

Объемный расход (для обоих червяков) равен:

$$Q = \pi N \overline{D} L_s H \left[1 - \frac{1}{2\pi} \frac{D_f}{\overline{D}} \frac{D_f}{H} \arccos\left(1 - \frac{H}{D_f}\right) + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2\pi} \frac{D_f}{\overline{D}} \left(1 - \frac{H}{D_f}\right) \sqrt{\frac{2D_f}{H} - 1}\right] \quad (10.11\text{-}7)$$

где $\overline{D}$ — средний диаметр.

$$\overline{D} = D_f - H \quad (10.11\text{-}8)$$

Фактическая производительность оказывается меньше теоретической вследствие наличия потока утечек между соседними камерами. Как установлено ранее, существуют потоки утечек между гребнями червяков и корпусом, между краем гребня одного червяка и основанием другого и между боковыми поверхностями гребней. Уравнения для этих потоков утечек были получены Добозским [39] и Янсеном с сотр. [38], которые также выполнили эксперименты с ньютоновскими жидкостями, подтверждающие их теоретические результаты. Расчет потребления энергии в случае двухчервячной геометрии дан Шенкелем [40], который также приводит подробную информацию о различных двухчервячных экструдерах, сопоставляя их эффективность с эффективностью одночервячных экструдеров.

Пластинчато-рамочная модель *

Установившееся течение внутри одного изолированного сегмента канала или камеры можно рассмотреть в лагранжевых координатах, т. е. с точки зрения наблюдателя, находящегося в камере и движущегося вместе с ней со скоростью, определяемой по уравнению (10.11-1). Относительно такой подвижной системы координат стенки канала неподвижны. Принимая, что глубина каналов невелика, «смотаем» каждый сегмент канала с червяка и «развернем» его так, как показано на рис. 10.40. Такой развернутый сегмент сверху ограничен поверхностью корпуса, которая движется со скоростью V_l в направлении, противоположном положительному направлению оси l, а с двух сторон сегмент ограничен выступами нарезки второго червяка (червяк B), которые вращаются с окружной скоростью $\pi N D_s$.

* Модель, фактически идентичная пластинчато-рамочной модели, была недавно предложена У. Беркхардтом, Х. Геррманом и С. Якопиным в издании The Soc. of Plastics Engineers 36th Annual Technical Conference, Washington, D. C., 1978, p. 498. Они также предложили модель для двухчервячных экструдеров с червяками, вращающимися в одном направлении.

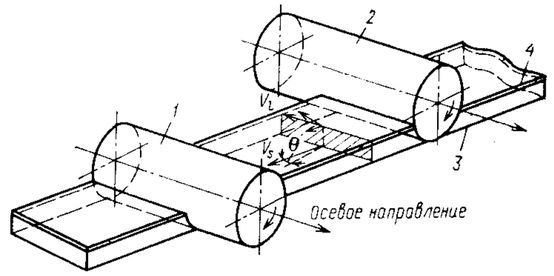


Рис. 10.40. Развернутый сегмент винтового канала червяков противоположного вращения:
1 — толкающий червяк *B*; *2* — набегающий червяк *B*; *3* — толкающий гребень; *4* — набегающий гребень.

Снизу сегмент ограничен поверхностью развертки сердечника червяка A, которая движется в направлении развертки винтового канала со скоростью V_s.

Конечный результат упрощенной модели таков: гребни нарезки (червяк B на рис. 10.38) образуют «раму», имеющую форму параллелепипеда. «Рама» располагается между двумя бесконечными параллельными «пластинами»: поверхностью корпуса и сердечником червяка A. На рис. 10.41 представлены виды сверху и сбоку на эти «пластины» и «раму».

Каждая поддерживающая поверхность движется параллельно своей плоскости. Вектор скорости поверхности корпуса можно разложить на две составляющие, одна из которых направлена вдоль оси канала ($V_l \sin \theta_b$), а вторая — поперек его ($V_l \cos \theta_b$) в направлении «толкающей стенки». Скорость червяка представляет собой векторную сумму двух скоростей: тангенциальной скорости сердечника червяка $\pi N D_s$ и скорости корпуса (или наблюдателя) V_l. Некоторое представление о характере течения в камере дает рис. 10.41, *б*. Отметим, что и сердечник червяка, и корпус увлекают расплав по направлению к толкающему выступу червяка B. Пренебрегая краевыми эффектами и считая, что суммарный расход равен нулю (нет утечек), получаем, что эпюра распределения скоростей (v_z) должна быть подобна представленной на рис. 10.41, *б*. Это также означает, что по мере приближения к толкающему выступу нарезки червяка A давление увеличивается.

Профиль скоростей в секции канала, который мог бы видеть такой наблюдатель, связанный с подвижной системой координат, можно легко рассчитать, если принять следующие допущения: жидкость ньютоновская, несжимаемая; течение установившееся и ламинарное; проскальзыва-

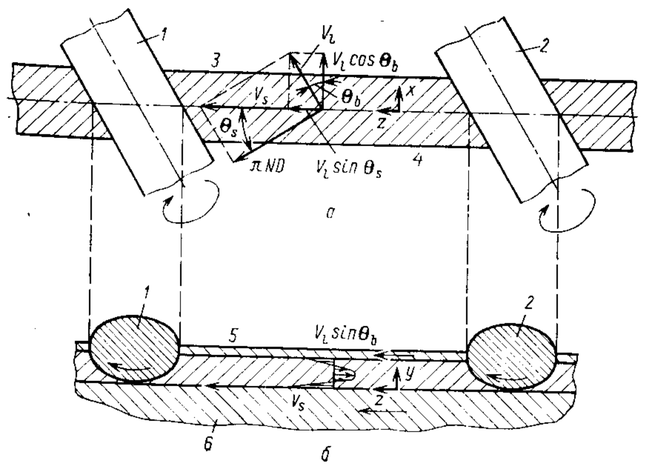


Рис. 10.41. Вид сверху (*а*) и сбоку (*б*) на развернутый канал, изображенный на рис. 10.40.
1 — толкающий червяк *B*; *2* — набегающий червяк *B*; *3* — толкающий гребень; *4* — набегающий гребень; *5* — корпус; *6* — стержень червяка *A*.

ние на стенках отсутствует; силами тяжести пренебрегаем, течение изотермическое.

На основании этих допущений можно получить профили скоростей, которые справедливы для каналов малой глубины на достаточном удалении от границ «рамы» (т. е. вдалеке от гребня и червяка B).

Уравнение неразрывности с учетом сделанных допущений в системе координат, принятой на рис. 10.41, сводится к виду:

$$\partial \boldsymbol{v}_y/\partial y = 0 \qquad (10.11\text{-}9)$$

Интегрируя, получим, что $v_y = \text{const}$. Но поскольку v_y должна быть равна нулю у каждой из пластин, она должна быть равна нулю везде. Таким образом, $v_y = 0$. В уравнении движения остались компоненты скорости $v_z(y)$ и $v_x(y)$. Уравнение движения сводится к системе

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \qquad (10.11\text{-}10)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \mu \frac{d^2 v_z}{\partial y^2} \qquad (10.11\text{-}11)$$

Граничные условия для решения этих дифференциальных уравнений имеют вид:

$$\boldsymbol{v}_x(0) = 0 \qquad (10.11\text{-}12а)$$

$$\boldsymbol{v}_x(H) = V_l \cos\theta_b \qquad (10.11\text{-}12б)$$

$$\boldsymbol{v}_z(0) = V_s \qquad (10.11\text{-}13а)$$

$$\boldsymbol{v}_z(H) = V_l \sin\theta_b \qquad (10.11\text{-}13б)$$

В уравнении движения y-составляющая свидетельствует о том, что $P \neq f(y)$, и, таким образом, уравнения (10.11-10) и (10.11-11) можно интегрировать, используя граничные условия (10.11-12) и (10.11-13), для получения следующих профилей скоростей:

$$v_x = V_l \cos\theta_b \xi + \xi(\xi - 1)\frac{H^2}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial x} \qquad (10.11\text{-}14)$$

$$v_z = (V_l \sin\theta_b - V_s)\xi + \xi(\xi - 1)\frac{H^2}{2\mu}\frac{\partial P}{\partial z} + V_s \qquad (10.11\text{-}15)$$

где $\xi = y/H$, причем H — глубина канала.

Полагая суммарный расход в обоих направлениях равным нулю (т. е. пренебрегая утечками через гребни и через сблокированные червяки), получаем из уравнений (10.11-14) и (10.11-15) после интегрирования от $y = 0$ до $y = H$ следующие выражения для градиентов давления:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{6\mu V_l \cos\theta_b}{H^2} \qquad (10.11\text{-}16)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{6\mu (V_l \sin\theta_b + V_s)}{H^2} \qquad (10.11\text{-}17)$$

Таким образом, давление линейно растет в направлениях толкающего выступа и стенки, достигая максимума в углу между толкающим выступом червяка и толкающей стенкой канала. Однако

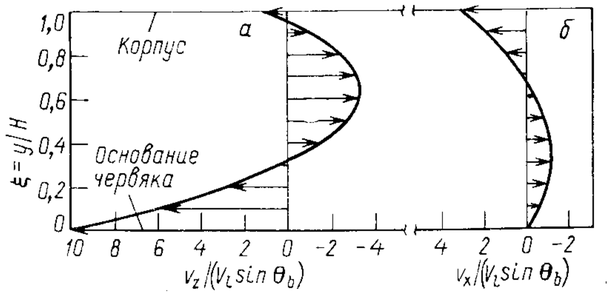


Рис. 10.42. Профили скорости вдоль канала (*а*) и поперек канала (*б*) в предположении, что червяк имеет шаг, равный диаметру, и $V_l \sin\theta_b = 1$, $V_s/(V_l \sin\theta_b) = 1/(\sin\theta_s \times \sin\theta_b) \approx 10$, $v_x(1)/(V_l \times \sin\theta_b) = v_x(1)/(V_l \cos\theta_b) \times (\cos\theta_b/\sin\theta_b) \approx v_x(1)/(V_l \times \cos\theta_b) \approx 3{,}13$. Абсцисса при $\xi = 0$ — основание червяка, абсцисса при $\xi = 1$ — внутренняя поверхность корпуса.

из этих уравнений нельзя определить абсолютную величину давления, если только камера не будет частично пустой (в этом случае можно допустить, что пустующая часть находится при атмосферном давлении). В противном случае нужно рассматривать поток утечек и определять профиль давления по всей длине червяка. Подставляя уравнения (10.11-17) и (10.11-16) в уравнения (10.11-15) и (10.11-14), получим:

$$\frac{v_x}{V_l \cos\theta_b} = \xi(3\xi - 2) \qquad (10.11\text{-}18)$$

$$\frac{v_z}{V_l \sin\theta_b} = \xi(3\xi - 2) + \frac{V_s}{V_l \sin\theta_b}(1 - 4\xi + 3\xi^2) \qquad (10.11\text{-}19)$$

На рис. 10.42 представлены профили скоростей для червяка с диаметральным шагом ($\theta = 17{,}65°$) при $V_l \sin\theta = 1$. Эти профили скоростей указывают на существование интенсивной внутренней циркуляции, в результате которой расплав в нижней части канала увлекается сердечником червяка к толкающему червяку, тогда как в верхней части у корпуса он течет в обратном направлении (противоположном движению поверхности корпуса). В то же время в плоскости, перпендикулярной направлению канала, существует также циркуляционное течение, так как в верхней части канала расплав увлекается поверхностью корпуса в направлении толкающих гребней и течет назад в нижней части канала. Взаимное положение этих двух течений исключает возможность существования неподвижного слоя. Траектории, описываемые частицами жидкости, зависят от их начального положения и имеют довольно сложные очертания. В принципе эти траектории можно рассчитать, используя уравнения, описывающие профили скоростей, и, скорее всего, они имеют форму открытых винтовых петель.

Несколько более сложная ситуация наблюдается по соседству с участками сжатия (рис. 10.43). Вблизи толкающей стенки как выступ толкающего червяка B, так и стержень червяка A увлекают расплав в область сжатия. Это приводит

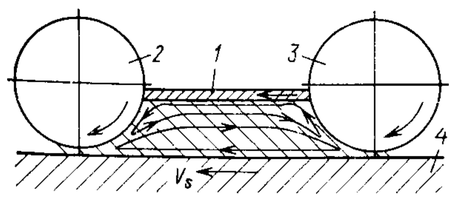


Рис. 10.43. Схематическое представление линий тока вблизи участков захвата:

1 — корпус; *2* — толкающий червяк *B*; *3* — набегающий червяк *B*; *4* — червяк *A*.

к интенсивному перемешиванию с высокими скоростями сдвига и высокими напряжениями. У ведущего червяка наблюдается обратный эффект.

Из приведенных выше рассуждений очевидно, что анализ других типов двухчервячных устройств приведет к другим моделям и выводам.

Задачи

10.1. **Методы создания давления.** Классифицируйте методы создания давления, применяемые в следующих системах: человеческое сердце, центробежные насосы, шестеренчатые насосы, агрегаты для формования методом раздува, вулканы, червячные экструдеры, плунжерные экструдеры, прессы, литьевые машины, экструдеры Вайссенберга (нормального напряжения).

10.2. **Течение ньютоновской жидкости между параллельными пластинами.** Ньютоновская жидкость прокачивается насосом, состоящим из двух параллельных пластин, в установившемся режиме при изотермических условиях. Ширина пластин 0,0508 м, длина 0,508 м, расстояние между пластинами 0,00508 м. Необходимо обеспечить производительность 22,68 кг/ч по расплаву полимера с вязкостью 689,4 Па·с и плотностью 770 кг/м^3.

1. Рассчитайте скорость верхней пластины, обеспечивающую суммарное повышение давления до 0,6894 МПа.
2. Рассчитайте оптимальную величину зазора при условии максимального повышения давления.
3. Оцените потребление энергии для случаев 1 и 2.
4. Является ли допущение об изотермическом течении обоснованным для случае 1 или 2?

10.3. **Течение между параллельными пластинами степеней жидкости.** Жидкость, реологические свойства которой описываются степенным законом течения с $m = 6894$ Н·с^{0,5}/м^2 и $n = 0,5$, прокачивается насосом, состоящим из двух параллельных пластин (см. Задачу 10.2) с зазором между пластинами 0,00254 м при скорости верхней пластины 0,254 м/с. Производительность насоса составляет 0,5 от производительности при чистом сдвиге. Рассчитайте приращение давления.

10.4. **Общее решение для течения степенной жидкости между параллельными пластинами.** Напишите программу решения на ЭВМ уравнения (10.2-38): а) для нахождения производительности при заданном градиенте давления, б) для нахождения градиента давления при заданной производительности.

10.5. **Погрешность суперпозиции.** В ряде литературных источников предлагают определять объемный расход течения неньютоновской жидкости, вызываемого совместным действием давления и вынужденного течения между параллельными пластинами, суммируя расход вынужденного течения, вызываемого движением пластины (который не зависит от природы жидкости), и расход потока под давлением неньютоновской жидкости между неподвижными пластинами *). Для модели жидкости, описываемой степенным законом, суммарный расход определяется выражением

$$q = \frac{V_0 H}{2} - \frac{H^{2+s}}{2^{1+s}(2+s)}\left(\frac{\Delta P}{mL}\right)^s$$

1. Покажите, что приведенное выше выражение вырождается в выражение (10.2-7) для ньютоновской жидкости.
2. Объясните, почему это уравнение неверно.
3. Решите Задачу 10.3, используя приведенную выше ошибочную формулу, и сравните результаты правильного и неправильного решений.

---

* *H. R. Jocobi*, Screw Extrusion of Plastics, Illife Books, Ltd. London, 1963.

10.6. **Нагрев жидкости за счет работы сил вязкого трения в одномерном потоке между бесконечными параллельными пластинами *.** Рассмотрите течение вязкой жидкости между бесконечными параллельными пластинами в отсутствие градиента давления при экспоненциальной зависимости ньютоновской вязкости от температуры $\mu = \mu_0 e^{-a(T-T_0)}$.

1. Выведите уравнение для профилей скоростей и температуры при следующих граничных условиях: $v_x(0) = 0$; $v_x(H) = V_0$; $T(0) = T(H) = T_0$, где H —расстояние между пластинами.

Ответ:
$$\theta = a(T - T_0) = \ln\left\{m \cdot \mathrm{sh}^2\left[\left(\frac{\lambda_1 m}{8}\right)^{1/2}(2\xi - 1)\right]\right\}$$

$$\xi = y/H; \qquad m = \mathrm{ch}^2\left(\frac{\lambda_1 m}{8}\right)^{1/2}$$

$$\frac{v_x}{V_0} = \frac{1}{2}\left\{1 + \frac{\mathrm{th}\left[\left(\frac{\lambda_1 m}{8}\right)^{1/2}(2\xi - 1)\right]}{\mathrm{th}\left(\frac{\lambda_1 m}{8}\right)^{1/2}}\right\}.$$

2. Начертите профили скорости и температуры с λ_1 в качестве параметра, где λ_1 представляет собой модифицированное число Бринкмана, которое определяется как

$$\lambda_1 = \frac{a\tau_0^2 H^2}{k\mu_0}$$

(здесь τ_0 — напряжение сдвига, k — теплопроводность).

3. Объясните физические причины неоднозначных решений, получаемых при использовании напряжений сдвига, и существования максимального напряжения сдвига, которое может быть приложено к жидкости.

10.7. **Нанесение поверхностного покрытия с помощью ракли **.** Схема нанесения поверхностного покрытия на подвижную подложку с помощью ракли показана на рис. 10.44.

1. Принимая, что давление на входе и выходе равно нулю, покажите, что для ньютоновской жидкости профиль давления под раклей имеет вид:

$$P(\zeta) = \frac{6\mu L V_0}{H_0 H_1}\left[\frac{\zeta_0 - \zeta}{\zeta(\zeta_0 - 1)} - \frac{q}{V_0 H_0}\frac{\zeta_0^2 - \zeta^2}{\zeta^2(\zeta_0 - 1)}\right]$$

где $\zeta = \zeta_0 - (\zeta_0 - 1)\,z/L$; $\zeta_0 = H_0/H_1$; q — объемная производительность на единицу ширины; V_0 — скорость подложки.

2. Покажите, что толщина покрытия равна:

$$H_c = H_0/(1 + \zeta_0)$$

---

* *J. Gavis and R. L. Laurence*, «Viscous Heating in Plan and Circular Flow Between Moving Surfaces», Ind. Eng. Chem. Fundam., **7**, 232—239 (1968);
J. Gavis and R. L. Laurence, «Viscous Heating of a Power Law Liquid in Plane Flow», Ind. Eng. Chem. Fundam., **7**, 525—527 (1968).

** *Y. Greener and S. Middlenion*, «Blade Coating of Viscoelastic Fluids», Polym. Eng. Sci., **14**, 791—796 (1974).

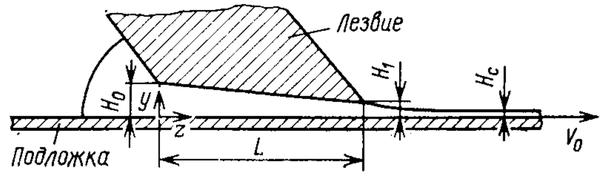


Рис. 10.44. Схема нанесения поверхностного покрытия на подвижную подложку с помощью ракли.

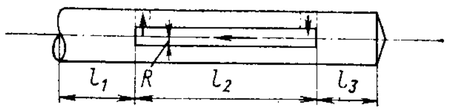


Рис. 10.45. Червяк с центральным каналом для рециркуляции расплава.

3. Покажите, что нормальная сила, действующая на раклю, определяется выражением

$$F_N = \frac{6\mu L^2 W V_0}{H_0 H_1} \frac{1 - \zeta_0 (1 - \ln \zeta_0)}{(\zeta_0 - 1)^2}$$

4. Обсудите возможное влияние вязкоэластической природы расплава и явления перенапряжений на процесс нанесения покрытия (см. гл. 6).

10.8. **Несимметричное каландрование *.** Выведете уравнение распределения давления при каландровании ньютоновской жидкости между валками разного диаметра, но с одинаковой окружной скоростью. Примите те же упрощающие допущения, что и при выводе модели Гаскелла (разд. 10.5).

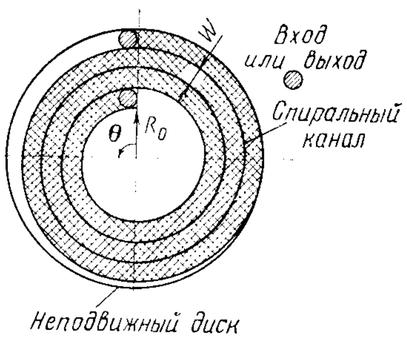
[*Ответ:* то же, что и в разд. 10.5 при $1/R = {}^1/_2 (1/R_1 + 1/R_2)$.]

10.9. **Червячные экструдеры для перекачивания воды.** Известно, что червячный винт был впервые использован Архимедом для перекачивания воды. Является ли червячный экструдер эффективным водяным насосом? Приведите и обоснуйте свои аргументы.

10.10. **Конструирование экструдера для грануляции.** Сконструируйте червячный экструдер для гранулирования ПЭНП производительностью 4536 кг/ч. Давление в головной части, необходимое для прокачивания расплава через гранулирующие пластины, составляет 8,617 МПа. Материал подается из реактора при температуре 260 °С. Примите ньютоновскую вязкость 13,78 Па·с и плотность 768,883 кг/м^3. Входное отверстие должно быть достаточно большим для гравитационной загрузки; глубина канала в зоне загрузки должна быть не менее 50,8 мм. Влияние зазора между гребнем и корпусом не учитывайте, процесс считайте изотермическим. Ответ должен быть представлен в виде данных о размерах червяка и рекомендации по скорости его вращения.

10.11. **Червячный экструдер с рециклом.** Червяк с постоянной глубиной канала, показанный на рис. 10.45, имеет полый вырез, соединенный с каналом так, что часть расплава может рециркулировать.

* *R. E. Gaskell*, «The Calendering of Plastic Materials», J. Appl. Meck., **17**, 334—336 (1950).



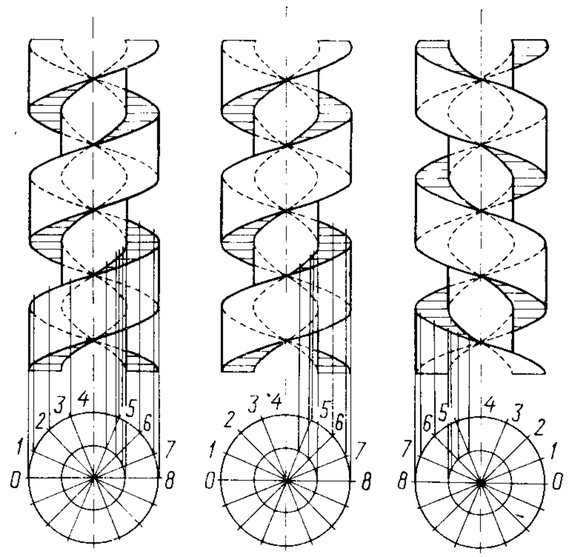
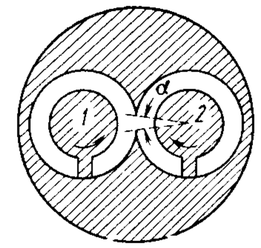


Рис. 10.46. Схема рабочего колеса спирального экструдера:
1 — неподвижный диск; *2* — стенка спирального канала; *3* — вход или выход.

Рис. 10.47. Схема расположения винтовых каналов у двух взаимнозацепляющихся червяков.

Рис. 10.48. Схема расположения незацепляющихся червяков в корпусе двухчервячного экструдера (*1*, *2* — червяки).



1. Допуская изотермический характер течения, постройте математическую модель, описывающую отношение производительности к давлению в головной части.

2. Выведите выражение, устанавливающее связь производительности рецикла с геометрией червяка и условиями процесса.

10.12. **Спиральный экструдер.** Спиральный гребень высотой H помещен на плоский неподвижный диск (рис. 10.46), в результате чего образуется спиральный канал шириной W. Эта конструкция накрыта вращающимся диском. Ввод и вывод осуществляются через неподвижный диск, как показано на рисунке. Постройте математическое описание изотермической экструзии ньютоновской жидкости.

10.13. **Зацепление двух червяков.** Червячные экструдеры с двумя червяками, находящимися в зацеплении, являются насосами для нагнетания расплава, это достигается тем, что гребни одного червяка входят в канал другого, деля непрерывный канал на отдельные сегменты. Используя рис. 10.47, объясните, почему возможно применение таких двухчервячных экструдеров с противоположно вращающимися червяками, а не с вращающимися в одну сторону.

10.14. **Двухчервячные экструдеры с незацепленными противоположно вращающимися червяками *.** Двухчервячные экструдеры с незацепляющимися червяками состоят из двух одинаковых червяков, вращающихся в цилиндре, как показано на рис. 10.48. Приняв ньютоновский изотермичный характер течения и считая, что каналы постоянных размеров имеют малую глубину, выведите следующую зависимость для производительности:

$$Q = \frac{1}{2} W H V_{bz} F_{DTW} - \frac{W H^3}{12\mu} \left(\frac{\Delta P_T}{\Delta Z_T} \right) F_{PTW}$$

Здесь W — ширина канала; H — глубина канала; V_{bz} — скорость поверхности цилиндра относительно червяка в направлении вдоль канала; ΔP_T — приращение давления на длине ΔZ_T, замеренной вдоль развертки винтовой линии червяка. Коэффициенты $F_{DTW} = 4f/(1 + 3f)$, $F_{PTW} = 4/(1 + 3f)$, где f — часть длины винтового канала, которая не перекрывается, так как приходится на отверстие между цилиндрами червяков [$f = \alpha/(2\pi)$].

10.15. **Течение между параллельными пластинами жидкости, подчиняющейся уравнению КЕФ.** Рассмотрите течение между параллельными пластинами жидкости, подчиняющейся уравнению, для случая, когда одна из пластин движется с постоянной скоростью при отсутствии градиента давления.

1. Запишите выражения для напряжения сдвига, первичной разности нормальных напряжений и вторичной разности нормальных напряжений.

2. Сравните эти выражения с выражениями для ньютоновской и степенной жидкостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. W. Flumerfelt, M. W. Pierick, S. L. Cooper, and R. B. Bird*, «Generalized Plane Couette Flow of a Non-Newtonian Fluid», Ind. Eng. Chem. Fundam., **8**., 354—357 (1969).
2. *M. Hirshberger*, «Flow of Non-Newtonian Fluids in Rectangular Channels», M. S. thesis, Department of Chemical Engineering, Technion—Israel Institute of Technology, Haifa, 1970.
3. *Z. Tadmor and I. Klein*, Engineering Principles of Plasticating Extrusion, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970 (a) p. 133; (b) p. 190; (c) p. 194; (d) p. 224; (e) p. 397.

* *A. Kaplan and Z. Tadmor*, «Theoretical Model of Non-Intermeshing Twin Screw Extruders», Polym. Eng. Sci., **14**, 58—66 (1974).

4. *J. Gavis and R. L. Laurence*, «Viscous Heating in Plane and Circular Flow Between Moving Surfaces, Ind. Eng. Chem. Fundam., **7**, 232—239 (1968); «Viscous Heating of a Power Law Liquid in Plane Flow», ibid., **7**, 525—527 (1968).
5. *M. Boussinesq*, «Sur l' Influence des Frottements dans les Mouvements Requliers des Fluids», J. Math. Pures Appl., Ser. 2, **13**, 377 (1868).
6. *R. S. Rowell and D. Finlayson*, «Screw Viscosity Pumps», Engineering, **114**, 606 (1922); ibid., **126**, 249 (1928).
7. *R. M. Griffith*, «Fully Developed Flow in Screw Extruders», Ind. Eng. Chem. Fundam., **1**, 180—187 (1962).
8. *R. E. Colwell and K. R. Nicholls*, «The Screw Extruder», Ind. Eng. Chem., **51**, 841—843 (1959).
9. *J. R. A. Pearson*, Mechanical Principles of Polymer Melt Processing, Oxford, Pergamon Press, 1966.
10. *H. Zamodits*, «Extrusion of Thermoplastics», Ph. D. thesis, University of Cambridge, 1964, H. Zamodits and J. R. A. Pearson, «Flow of Polymer Melts in Extruders», Part I. The Effect of Transverse Flow and of a Superimposed Temperature Profile», Trans, Soc. of Rheol., 13 (3), 357 (1969).
11. *Д. М. Мак-Келви*, Переработка полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1965.
12. *R. F. Westover*, «A Hydrodynamics Screwless Extruder», Soc. Plast. Eng. J., 1473—1480 (1962).
13. *R. E. Gaskell*, «The Calendering of Plastic Materials», J. Appl. Mech., **17**, 334—336 (1950).
14. *J. T. Bergen and G. W. Scott*, Jr., «Pressure Distribution in the Calendering of Plastic Materials», J. Appl. Mech., **18**, 101—106 (1951).
15. *C. Kiparissides and J. Vlachopoulos*, «Finite Element Analysis of Calendering», Polym. Eng. Sci., **16**, 712—719 (1976).
16. *M. Finston*, «Thermal Effects in the Calendering of Plastic Materials», J. Appl. Mech., **18**, 12 (1951).
17. *W. Unkrüer*, «Beitrag zur Ermittlung des Druckverlaufes und der Fliessvorgange im Walzspalt bei der Kalanderverarbeitung von PVC Hart zu Folien», Doctoral dissertation, Technischen Hochschule, Aachen, 1970.
18. *B. Maxwell and A. J. Scalora*, «The Elastic Melt Extruder Works Without Screw», Mod. Plast., **37**, 107 (1959).
19. *V. L. Kocherov, Yu. L. Lukach, E. A. Sporyagin, and G. V. Vinogradov*, «Flow of Melts in a Disk-type Extruder», Polym. Eng. Sci., **13**, 194—201 (1973.)
20. *J. L. White and A. B. Metzner*, «Development of Constitutive Equations for Polymeric Melts and Solutions», J. Appl. Polym. Sci., **7**, 1867 (1963).
21. *R. B. Bird*, «Macromolecular Hydrodynamics», Rheology Research Center Report 14, University of Wisconsin, 1971.
22. *P. A. Good, A. J. Schwarte, and C. W. Macosko*, «Analysis of the Normal Stress Extruder», Am. Inst. Chem. Eng. J., **20**, 67—73 (1974).
23. *B. Maxwell*, «A New Method of Solving the Feeding and Melting Zone Problems in Extruders», 31st Annual Technical Conference, Society of Plastics, Engineers, Montreal, Quebec, 1973.
24. *R. F. Westover*, «Continuous Flow Ram Type Extruder», Mod. Plast., March 1963.
25. *W. Rose*, «Fluid—Fluid Interfaces in Steady Motion», Nature, **191**, 242—243 (1961).
26. *S. Bhattacharji and P. Savic*, «Real and Apparent Non-Newtonian Behavior in Viscous Pipe Flow of Suspensions Driven by a Fluid Piston», Proc. Heat Transfer Fluid Mech. Inst., **15**, 248 (1965).
27. *I. Williams*, «Plasticity of Rubber and Its Measurements», Ind. Eng. Chem., **16**, 362—364 (1924).
28. *P. J. Lieder and R. B. Bird*, «Squeezing Flow Between Parallel Disks. I. Theoretical Analysis», Ind. Eng. Chem. Fundam., **13**, 336—341 (1974).
29. *J. R. Scott*, IRI Trans., **7**, 169 (1931).
30. *P. J. Leider*, «Squeezing Flow Between Parallel Disks. II. Experimental Results», Ind. Eng. Chem. Fundam., **13**, 342—346 (1974).
31. *R. F. Westover*, «Melt Extrusion, «Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 8, 533—587 (1970).
32. *A. Ishibashi*, «Studies on Volumetric Efficiency and Theoretical Delivery of Gear Pumps», Bull. Japan Soc. Mech. Eng., **13**, 688—696 (1970).

33. *C. Y. Cheng*, Farrel Company, Ansonia, Conn., private communication, 1972.
34. *H. Herrmann, U. Burkhardt and S. Jakopin*, «A Comprehensive Analysis of the Multiscrew Extruder Mechanisms», 35th Annual Technical Conference, Society of Plastics Engineers, Montreal, Quebec, 1977.
35. *C. E. Wyman*, «Theoretical Model for Intermeshing Twin Screw Extruders: Axial Velocity Profile for Shallow Channels», Polym. Eng. Sci., **15**, 606—611 (1975).
36. *В. Н. Константинов, А. Н. Левин*, «Определение производительности двухчервячных экструдеров», Хим. нефт. машиностр., № 3, 18—22 (1962).
37. *В. Н. Константинов*, «Влияние конструкции червяка на производительность многочервячных экструдеров», Хим. нефт. машиностр., № 2, 21—26 (1964).
38. *L. B. M. Janssen, L. P. H. R. M. Mulders, and J. M. Smith*, «A Model for the Output From the Pump Zone of the Double Screw Processor or Extruder», Plast. Polym., 93—98 (June 1975).
39. *Z. Doboczky*, Plast. Verarb., 16, 57—67 (1965).
40. *G. Schenkel*, Plastics Extrusion Technology and Theory. Illife Books, London, 1966.

Глава 11
СМЕШЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ

11.1. Области применения процесса смешения

Большинство пластмасс представляет собой не индивидуальные полимеры, а полимерные композиции, содержащие различные добавки, например пигменты, смазки, стабилизаторы, антиоксиданты, антипирены, агенты, предотвращающие агломерирование, добавки, улучшающие скольжение, сшивающие агенты, волокна, усиливающие агенты, пластификаторы, поглотители УФ-лучей, вспениватели. Эти добавки нужно вводить в полимер до переработки его в изделия — либо на стадии гранулирования, либо непосредственно перед формованием изделий. Содержание их в смеси различно. Распределение добавок в полимере осуществляют с помощью экстенсивных и интенсивных (диспергирование) способов, описанных в гл. 7. Кроме смешения полимеров с добавками часто приходится смешивать друг с другом два или большее число полимеров. При этом полимеры могут быть одинаковыми по природе, но с различными молекулярными массами или с разными молекулярно-массовыми распределениями. В таком случае они совместимы, и их смешение осуществляется по механизму экстенсивного ламинарного смешения. Если же компоненты смеси представляют собой несовместимые или частично совместимые полимеры, то механизм смешения другой: в дополнение к ламинарному смешению происходит дробление диспергируемой жидкой фазы, приводящее к гомогенизации.

К смешению можно условно отнести еще два процесса, характерных, однако, для однокомпонентных систем. Один из них — регулирование МВР в процессе механической обработки (пластикации) полимера, например натурального каучука, открытое Т. Хенкуком — изобретателем смесителя закрытого типа (см. гл. 1). Второй, более специфичный процесс — это снижение эластичности расплава ПЭНП, сопровождающееся улучшением некоторых его оптических и физических свойств. Молекулярный механизм этого явления за-

ключается в частичном выскальзывании молекул из зацеплений. Это достигается за счет того, что расплав ПЭНП перед гранулированием подвергают большим деформациям сдвига в длинных экструзионных каналах.

И, наконец, иногда нужно не ввести, а наоборот, удалить компоненты из смеси, например остаточный мономер, растворитель или влагу. Удаление летучих — это обычно диффузионный процесс, и для того, чтобы он проходил с высокой скоростью, часто применяют экстенсивное перемешивание.

Процесс смешения во всех перечисленных выше случаях требует самостоятельного рассмотрения и может быть выделен в отдельную стадию переработки полимеров.

11.2. Классификация смесителей

Для смешения используют разнообразные смесительные аппараты, одни из которых специально сконструированы только для смешения, другие входят в состав перерабатывающего оборудования, предназначенного как для смешения, так и для других стадий переработки. По принципу действия смесители делят на смесители периодического и непрерывного действия.

Смесители периодического действия — это наиболее старый, но до сих пор широко распространенный тип смесителей. Смесители периодического действия удобны тем, что в процессе смешения можно менять технологические параметры, вводить добавки в любой последовательности, контролировать температуру. Кроме того, можно в широких пределах изменять размеры таких смесителей и при необходимости включать их в непрерывные линии.

Поскольку нет стандартной классификации методов смешения, то зачастую для изготовления одних и тех же смесей используют смесители совершенно различных типов.

По назначению смесители периодического действия можно разделить на три группы: для сыпучих веществ, для экстенсивного смешения жидкостей и для интенсивного смешения жидкостей. Эта классификация основана на особенностях механизма смешения.

Смесители для сыпучих материалов в основном действуют по принципу случайного распределения компонентов (см. разд. 7.1, 7.8). По способу перемешивания различают смесители с вращающимся корпусом, ленточные и с псевдоожижением смеси [1, 2].

Смеситель с вращающимся корпусом (барабанный смеситель) — наиболее простой и дешевый аппарат, но его нельзя использовать для приготовления сложных смесей, поскольку такие смеси проявляют склонность к разделению компонентов. Кроме того, в этих смесителях происходит прилипание смесей, а также из-за трения могут возникать значительные электростатические заряды. Последнее обстоятельство может быть, однако, полезным, например, при сухом смешении пигментов с неполярными полимерами или при смешении двух компонентов с противоположными электрическими

зарядами [3], когда наличие электростатических зарядов может существенно способствовать смешению.

Ленточные смесители имеют движущиеся элементы, например спираль, индуцирующую конвективное движение. Они хороши для липких смесей, но потребляют больше энергии, чем смесители с вращающимся корпусом, и их труднее очищать. В смесителях ленточного типа получают сухие смеси поливинилхлорида при медленном впрыскивании в смесь небольших количеств жидких добавок. При этом следует избегать образования небольших мягких комочков, появление которых препятствует свободному движению сухой смеси. В ленточных смесителях также накапливаются значительные электростатические заряды.

Смесители, работающие по принципу псевдоожижения, — это скоростные смесители. Разумеется, их нельзя использовать для смешивания слипающихся или заметно различающихся по плотности и форме частиц порошков (из-за расслоения смеси). Возникающие в этих смесителях электростатические заряды невелики.

Смесители для жидкостей работают преимущественно по механизму ламинарного смешения, сопровождающегося увеличением площади поверхности раздела между компонентами и распределением элементов поверхности раздела внутри объема смесителя. Конструкция такого смесителя зависит от вязкости смесей [4]. Например, для низковязких жидкостей применяют лопастные и высокоскоростные диспергирующие смесители. При малой вязкости смеси существенную роль может играть турбулентное смешение. Для смесей со средними значениями вязкости используют разнообразные двухроторные смесители, например смеситель с Z-образными роторами. Такой смеситель представляет собой камеру, образованную двумя полуцилиндрами. В камере установлены два ротора, вращающиеся навстречу друг другу с различной скоростью. Обычно отношение скоростей вращения роторов составляет 2 : 1. Смешение происходит вследствие взаимного наложения тангенциального и осевого движений материала. Чтобы исключить возможность образования застойных зон, зазор между роторами и стенкой камеры делают небольшим — около 1 мм. Такие смесители используют для смешения жидкостей с вязкостью 0,5—500 Па·с. К двухроторным относятся также смесители с зацепляющимися роторами, вращающимися с одинаковой скоростью. Двухроторные смесители широко используют для изготовления наполненных пластмасс, а также для смешения различающихся по вязкости жидкостей и паст.

Наибольший интерес представляют смесители для высоковязких систем, например смесители закрытого типа для интенсивного смешения (типа «Бенбери») и открытого типа, например вальцы (см. гл. 1). Смесители этих типов широко применяют в производстве пластмасс и эластомеров [5, 6]. В смесителях такого типа имеются зоны, где происходит чисто экстенсивное смешение, и зоны, в которых развиваются большие напряжения сдвига и происходит диспергирование или гомогенизация смеси. Несколько позже мы вернемся к детальному анализу этих смесителей. Следует отметить, что диспер-

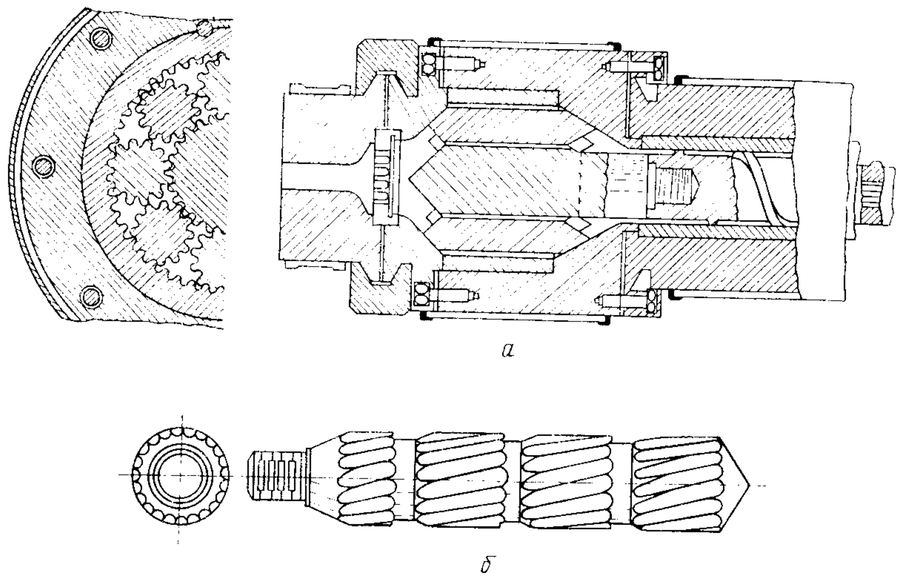


Рис. 11.1. Смесительные устройства в одночервячных экструдерах:
а — червяк с размалывающими шестернями на конце; *б* — торпеда с многозаходной, разрезанной пазами винтовой нарезкой.

гирующие смесители используют не только для высоковязких сред, но и для менее вязких, например в производстве красок.

Смесители непрерывного действия. Все виды перерабатывающего оборудования непрерывного действия, например одно- и двухчервячные экструдеры, пригодны для смешения. Для повышения однородности температурного поля в расплаве одночервячные экструдеры снабжают устройствами, улучшающими смешение (рис. 11.1), а двухчервячные экструдеры — специальными секциями для смешения. Изменения, вносимые в конструкции одно- и двухчервячных экструдеров с целью увеличения их смесительных способностей, привели к созданию ряда смесителей непрерывного действия. Одним из таких смесителей является смеситель «Трансфермикс» (рис. 11.2). Другое направление в создании смесителей непрерывного действия связано с преобразованием смесителей периодического действия в смесители непрерывного действия. Так, вальцы можно преобразовать в смеситель непрерывного действия, если подавать материал в зазор с одной стороны вальцов, а с другой стороны непрерывно снимать вальцованное полотно. Аналогичным образом можно преобразовать смеситель Бенбери в смеситель непрерывного действия типа «Фаррел».

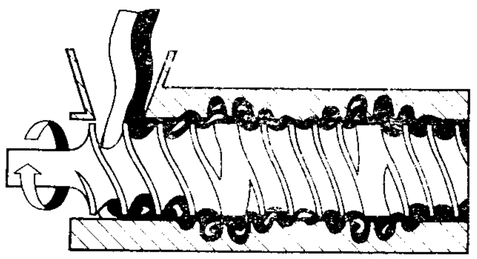


Рис. 11.2. Смеситель «Трансфермикс» (сдвиговый).

Непрерывное смешение имеет ряд преимуществ: бóльшая производительность, более высокая однородность смеси, упрощается

контроль качества смеси, меньше требуется обслуживающего персонала. К недостаткам таких смесителей следует отнести низкую диспергирующую способность и трудности, возникающие при необходимости перехода от одной смеси к другой. При работе смесителя необходимо обеспечивать равномерное питание и поддерживать более или менее стабильную последовательность введения компонентов. Однородность смеси как по сечению выходящего потока, так и во времени должна обеспечиваться конструкцией смесителя. Первое достигается при условии, если все частицы жидкости во время пребывания в смесителе испытывают одинаковую деформацию сдвига (узкая функция распределения деформаций) и если на вход смесителя подается макрооднородная смесь. Разумеется, необходимы также достаточно хорошее перемешивание и перераспределение компонентов внутри смесителя. Для достижения однородности состава смеси во времени нужно, как было показано в гл. 7, либо тщательно дозировать вводимые в смеситель компоненты, либо многократно повторять смешение. Последнее означает, естественно, расширение функции распределения времен пребывания. При этом нельзя допускать чрезмерного увеличения времени пребывания материала в смесителе, так как это может приводить к его механической или термической деструкции, а также увеличению времени перехода от одной композиции к другой.

В разд. 11.7 описан еще один тип смесителей — так называемые «статические» смесители [7], лишенные каких-либо движущихся частей. Процесс смешения в таких смесителях поддается теоретическому анализу, и результат смешения предсказуем. Механизм смешения представляет собой комбинацию ламинарного смешения и упорядоченного распределения компонентов.

11.3. Ламинарное смешение реологических однородных жидкостей

Смешение, в частности смешение вязких жидкостей, — наименее изученная (в теоретическом отношении) элементарная стадия процесса переработки полимеров. Некоторые теоретические аспекты смешения изучены достаточно хорошо, однако количественные методы оценки, описанные в гл. 7, слишком сложны, а для достижения эффективного смешения часто требуется сложное по конструкции оборудование. Теоретический анализ трудно использовать практически при моделировании и конструировании смесителей. Тем не менее рассмотрение основных принципов смешения и относительно простых конструкций смесителей позволяет сформулировать некоторые общие рекомендации по конструированию смесителей и анализу качества смешения.

Рандомизация элементов площади поверхности раздела

В гл. 7 показано, что количественным критерием ламинарного смешения является площадь поверхности раздела между компонентами. Для простого сдвигового течения при больших значениях

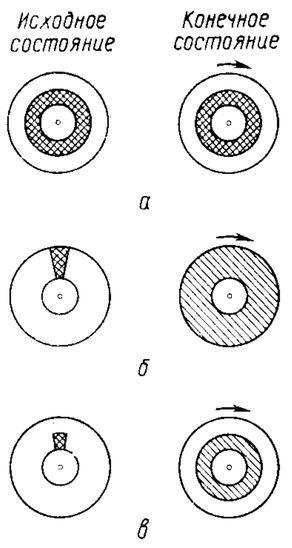
деформаций площадь поверхности раздела оказывается прямо пропорциональной суммарной деформации. Следовательно, главным условием хорошего смешения является наличие больших деформаций компонентов смеси. Это требование должно быть дополнено не менее важным условием — распределением элементов поверхности раздела внутри системы [9]. Иными словами, хорошее ламинарное смешение достигается только при больших деформациях компонентов при условии макрооднородности смеси.

В большинстве ламинарных смесителей можно выделить элементы конструкции, обеспечивающие выполнение этих двух требований. Например, на вальцах можно достичь больших деформаций полимера, проходящего через зазор между валками, т. е. удовлетворить первому требованию эффективного смешения. Второе требование, однако, можно выполнить, только подрезая и многократно пропуская полимер через зазор вальцов. Точно так же в роторном смесителе жидкость, проходя между лопастями роторов и в зазоре между ротором и стенкой камеры смесителя, подвергается значительной деформации. Кроме того, конфигурация роторов обеспечивает осевое течение жидкости, что приводит к требуемому распределению элементов поверхности раздела внутри системы. Такой сложный процесс течения, который можно наблюдать, например, в роторных смесителях, сопровождающийся многочисленными неконтролируемыми явлениями, можно назвать псевдорандомизированным (псевдослучайным) процессом. В случаях, подобных описанному выше, выполнение второго требования равноценно достижению случайного распределения диспергируемой фазы. То же самое происходит в «статических» смесителях при упорядоченном, а не случайном смешении. В этих смесителях основное увеличение площади поверхности раздела достигается за счет ламинарного смешения, а перераспределение элементов поверхности раздела происходит упорядоченно.

Ориентация поверхности раздела и исходное расположение частиц относительно линий тока

Увеличение площади поверхности раздела и перераспределение ее элементов, обеспечивающие эффективное смешение, зависят от начальных условий: от исходной ориентации поверхности раздела и исходного расположения ее элементов. При одноосном сдвиговом течении оптимальной является ориентация перпендикулярно направлению сдвига (см. разд. 7.9). Это хорошо видно на примере смесителя, состоящего из коаксиальных цилиндров, изображенного на рис. 11.3. В случае *а* частицы диспергируемой фазы не пересекают все линии тока и вся поверхность раздела параллельна направлению деформации сдвига. Смешения не происходит совсем, несмотря на наличие деформации, возникающей при вращении одного из цилиндров. В случае *б* частицы диспергируемой фазы пересекают все линии тока и поверхность раздела перпендикулярна направлению деформации сдвига. При этом может быть достигнута любая требуемая

Рис. 11.3. Влияние начальной ориентации и расположения частиц диспергируемой фазы на смешение в зазоре между коаксиальными цилиндрами:
а — смешения не происходит; *б* — полное смешение; *в* — промежуточный случай — частичное смешение.



степень смешения в зависимости от числа оборотов цилиндра. В промежуточном случае — случае *в* происходит увеличение площади поверхности раздела до требуемого уровня, но вследствие неудачного исходного расположения частиц диспергируемой фазы (при данных условиях течения) элементы поверхности раздела не могут распределиться равномерно внутри системы. В данном случае течение развивается по замкнутым линиям тока и достигается лишь частичное смешение.

Следовательно, для равномерного распределения элементов поверхности раздела внутри системы начальное расположение частиц должно быть таким, чтобы они пересекались со всеми линиями тока. Однако контролировать начальную ориентацию и расположение смешиваемых компонентов трудно. Для смесителей со сложной картиной течения (псевдослучайное смешение) начальные ориентация и расположение компонентов не столь существенны. Если смешиваемые компоненты представляют собой твердые частицы, то их предварительно перемешивают для усреднения начальных ориентации и расположения частиц.

Мы рассмотрели две крайние разновидности течения; упорядоченное течение с регулярными линиями тока в коаксиальных цилиндрах и псевдослучайное вихревое течение в смесителях непрерывного и периодического действия. Между этими двумя крайними случаями есть много других реализуемых на практике сложных видов течения, поддающихся теоретическому анализу. Некоторые из них, например течение в зазоре между коаксиальными цилиндрами с встроенными планетарными роликами, исследовал Шерер [10]. При течении движутся все четыре стенки, и картина течения подобна той, которая наблюдается в двухчервячном экструдере с взаимозацепляющимися червяками. (Такие устройства применяют в одночервячных экструдерах для интенсификации смешения.) В этом случае осевое течение накладывается на тангенциальное. Для определения смесительного воздействия в центр камеры впрыскивали окрашенную жидкость (метку) и следили за ее перемещением, за увеличением площади поверхности раздела, а также за распределением элементов поверхности раздела внутри системы. Начальное расположение метки таково, что она пересекает все линии тока, так же как в случае коаксиальных цилиндров (см. рис. 11.3, *б*), но в данном случае можно ожидать более благоприятного распределения элементов поверхности раздела и при не столь благоприятном исходном расположении диспергируемой фазы.

Другой интересный случай, исследованный Шерером, моделирует циркуляционное (поперек канала) течение в одночервячных экструдерах. Наиболее эффективное распределение элементов поверхности раздела в одночервячных экструдерах достигается при оснащении экструзионного канала смесительными секциями, состоящими из ряда стержней или других приспособлений, изменяющих направление потока. Эрвин [8] показал, что если в смесительной зоне экструдера осуществляется рандомизация распределения элементов поверхности раздела, то смесительное воздействие существенно возрастает.

До сих пор, рассматривая ориентацию элементов поверхности раздела, мы имели в виду только начальную ориентацию. Установлено, что при больших деформациях в режиме одноосного сдвига наилучшие результаты достигаются, если поверхность раздела располагалась перпендикулярно направлению сдвига (т. е., как видно из рис. 7.13, $\cos\alpha_x = 1$, $\cos\alpha_y = \cos\alpha_z = 0$). Однако, если бы удалось непрерывно изменять положение поверхности раздела, задавая наиболее выгодную ориентацию, то, как следует из приведенного ниже примера, при фиксированной величине деформации сдвига можно было бы добиться существенно большего увеличения поверхности раздела. Непрерывное изменение ориентации поверхности раздела равноценно непрерывному изменению направления сдвига. Поэтому перейдем к определению оптимальных условий течения в описанных ранее смесителях.

Пример 11.1. Оптимальная ориентация элемента поверхности раздела при течении, обеспечивающая максимальное увеличение площади поверхности раздела.

Выражение (7.9-15) устанавливает связь между площадью поверхности раздела A, зависящей от суммарной деформации, и начальной ориентацией элемента поверхности. Дифференцируя выражение (7.9-15), получим:

$$\frac{dA}{d\gamma} = A_0 \frac{-\cos\alpha_x \cos\alpha_y + \gamma\cos^2\alpha_x}{(1 - 2\gamma\cos\alpha_x\cos\alpha_y + \gamma^2\cos^2\alpha_x)^{1/2}} \qquad (11.3\text{-}1)$$

Выражение (11.3-1) справедливо для любой начальной ориентации и для любого значения деформации от 0 до γ. Следовательно, при $\gamma = 0$ начальное значение $dA/d\gamma$ равно

$$dA/d\gamma = -A\cos\alpha_x\cos\alpha_y \qquad (11.3\text{-}2)$$

при $A = A_0$. Отсюда видно, что в зависимости от ориентации площадь поверхности раздела может увеличиваться или уменьшаться. Далее для того, чтобы произведение $\cos\alpha_x\cos\alpha_y$ принимало максимальное значение при $\cos\alpha_z = 0$, ни $\cos\alpha_x$, ни $\cos\alpha_y$ не должны иметь максимального значения 1 (или —1), потому что, как следует из выражения (7.9-2), другой направляющий косинус становится равным нулю. Из выражения (7.9-2) также следует, что произведение $-\cos\alpha_x\cos\alpha_y$ принимает максимальное положительное значение, когда $\cos\alpha_z = 0$, $\alpha_y = 45°$, а $\alpha_x = 135°$. Это означает, что элемент поверхности раздела ориентирован под углом 45° к направлению сдвига (см. рис. 11.9, *а*). При такой оптимальной ориентации выражение (11.3-2) принимает вид:

$$dA/d\gamma = A/2 \qquad (11.3\text{-}3)$$

После интегрирования получаем:

$$A = A_0 e^{\gamma/2}, \qquad (11.3\text{-}4)$$

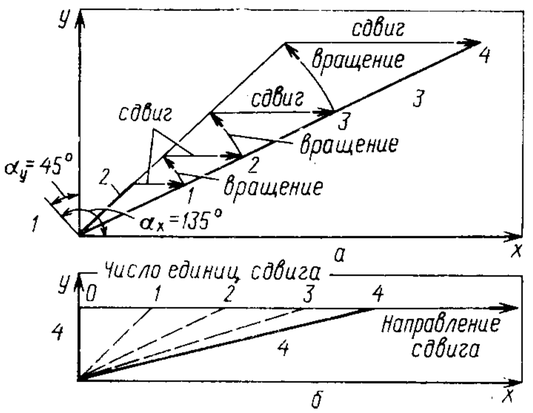


Рис. 11.4. Увеличение площади поверхности раздела при простом сдвиговом течении:

а — начальная ориентация элемента поверхности под углом 45° к направлению сдвига; *б* — оптимальная начальная ориентация поверхности раздела; *1* — вектор, нормальный к исходной поверхности раздела; *2* — первоначальная площадь поверхности раздела A_0; *3* — конечная площадь поверхности раздела $A = 6{,}1\ A_0$; *4* — конечная площадь поверхности раздела $A = 4{,}1\ A_0$.

т. е. площадь поверхности раздела экспоненциально возрастает с увеличением деформации *.

На рис. 11-4 показано последовательное увеличение площади поверхности раздела в процессе сдвигового течения при оптимальной начальной ориентации поверхности раздела (*б*) и при ориентации элемента поверхности раздела под углом 45° к направлению сдвига (*а*). Из рисунка видно, что в случае *б* вращение отсутствует и после деформирования на 4 единицы сдвига отношение конечного значения площади поверхности раздела к ее начальному значению равно $A/A_0 = (1+4^2)^{1/2} = 4{,}1$ [выражение (7.9-15)], а в случае *а* это отношение равно 6,1. После деформирования на 1 единицу сдвига поверхность раздела поворачивается и возвращается к исходной ориентации под углом 45°, $A/A_0 = e^2 = 7{,}3$ [выражение (11.3-4)]. Теоретически, если все время строго поддерживать угол 45° между поверхностью раздела и направлением сдвига, то отношение A/A_0 будет равно 7,3.

Описанный выше процесс сдвига и вращения приводит к чисто сдвиговому или экстенсивному течению (см. разд. 6.8). Следует, однако, отметить, что реализовать установившееся экстенсивное течение на достаточно продолжительный срок, требуемый для достижения больших высокоэластических деформаций, чрезвычайно трудно. В разд. 11.7 будет показано, как можно преодолеть это затруднение с помощью статического смесителя Росса.

При псевдослучайном характере смешения, необходимом для равномерного распределения элементов поверхности раздела внутри системы, направление сдвига также непрерывно изменяется, компенсируя до некоторой степени неблагоприятное влияние одномерного сдвига. Са и др. [3] предложили ряд методов повышения эффективности смешения при одномерном сдвиге. Они усовершенствовали смеситель, состоящий из коаксиальных цилиндров, создав электростатическое поле между цилиндрами. Если вязкость компонентов достаточно мала, то за счет электростатического поля поверхность раздела приобретает волнообразную форму, благодаря чему последняя стадия смешения дополнительно интенсифицируется.

Функция распределения деформаций и реологические характеристики

Рассмотрим теперь важный фактор смешения — функцию распределения деформаций (ФРД). Даже при самых выгодных начальных условиях широкая ФРД обязательно приведет к плохому сме-

* См. также *L. Erwin*, «New Fundamental Consideration of Mixing in Laminar Flows», 36th Annual Technical Conference, Soc. of Plastic Engineers, Washington D. C., 1978, p. 488.

шению. Чтобы проиллюстрировать это, обратимся снова к смесителю, состоящему из коаксиальных цилиндров. Берген [9] изучал смешение черно-белой композиции, используемой для изготовления линолеума. На рис. 11.5 показаны начальное и конечное состояния смеси после 1 и 20 оборотов внутреннего цилиндра. Видно, что в результате смешения после 20 оборотов у поверхности движущегося цилиндра появилось кольцо, образованное «однородной» серой смесью, а в области, прилегающей к внешнему цилиндру, смешение, очевидно, отсутствует. Автор приписал эту неравномерность смешения бингамовскому характеру реологических свойств жидкости, хотя это обстоятельство лишь отчасти может быть причиной такой картины смешения. Дело в том, что неравномерность смешения проявляется даже у ньютоновской жидкости, а также у степенной жидкости, поскольку причина неоднородности смешения состоит в неоднородности функции распределения деформаций. Поясним этим эту мысль на примере.

Пример 11.2. ФРД для смесителя, состоящего из коаксиальных цилиндров.

Рассмотрим степенную жидкость, помещенную между двумя длинными коаксиальными цилиндрами с радиусами R_i и R_0 ($R_0 > R_i$). В определенный момент времени внутренний цилиндр начинает вращаться с постоянной окружной скоростью Ω рад/с. Предположим, что имеет место изотермическое ламинарное установившееся течение и проскальзывание на стенках отсутствует. Пренебрегая гравитационными и центробежными силами, получим следующее выражение для профиля скоростей:

$$\frac{v_\theta}{\Omega R_i \rho} = \frac{\beta^{2s} - \rho^{2s}}{\rho^{2s}\left(\beta^{2s} - 1\right)} \tag{11.3-5}$$

где v_θ — тангенциальная скорость; $\rho = r/R_i$; $\beta = R_0/R_i$; $s = 1/n$ (n — показатель степени в степенном уравнении течения жидкости).

Дифференцируя выражение (11.3-5), получим зависимость, определяющую скорость сдвига:

$$\dot{\gamma}_{r\theta} = \rho \frac{\partial}{\partial \rho}\left(\frac{v_\theta}{R_i \rho}\right) = -\frac{2s\beta^{2s}\Omega}{\rho^{2s}\left(\beta^{2s} - 1\right)} \tag{11.3-6}$$

Очевидно, что скорость сдвига максимальна у стенки внутреннего цилиндра и минимальна у стенки внешнего цилиндра. Разность между этими крайними значениями скорости сдвига тем больше, чем больше кривизна канала (больше β) и чем больше отклонение от ньютоновского характера течения жидкости (больше s). Распределение деформаций определяется произведением $|\dot{\gamma}_{r\theta}|$ на время t:

$$\gamma(\rho) = |\dot{\gamma}_{r\theta} t| = \frac{2s\Omega t \beta^{2s}}{\rho^{2s}\left(\beta^{2s} - 1\right)} \tag{11.3-7}$$

Заметим, что Ωt, деленное на 2π — это просто общее число оборотов цилиндра. Отношение максимального значения деформации к минимальному ее значению по сечению зазора равно:

$$\gamma_{max}/\gamma_{min} = \beta^{2s} \tag{11.3-8}$$

а *б* *в*

Рис. 11.5. Смешение сырой композиции для изготовления линолеума в смесителе, состоящем из коаксиальных цилиндров:

а — начальное состояние; *б* — после одного оборота ротора; *в* — после 20 оборотов ротора (диаметр ротора — 25,4 мм, радиальный зазор — 6,3 мм).

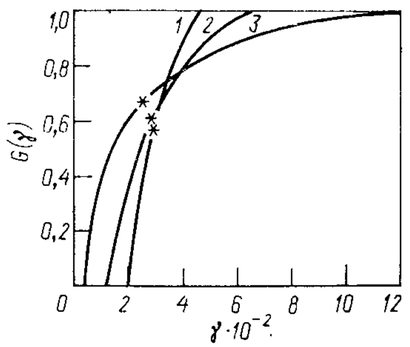


Рис. 11.6. Функция распределения деформаций $G(\gamma)$ для степенной жидкости при куэттовском течении в зазоре между коаксиальными цилиндрами для случая, показанного на рис. 11.5, *в*. Значение n:

1 — 1; *2* — 0,5; *3* — 0,25.

Ширина полос смеси обратно пропорциональна суммарной деформации. Это следует из выражений (7.8-1) и (7.9-16). Поэтому отношение ширины полос у стенки внешнего цилиндра (при максимальном значении радиуса R_0) к ширине полос у стенки внутреннего цилиндра (при минимальном значении радиуса R_i) определяется выражением

$$r_0/r_i = \gamma_{max}/\gamma_{min} = \beta^{2s} \tag{11.3-9}$$

Для случая, показанного на рис. 11.5, внешний и внутренний радиусы равны соответственно 19,1 и 12,7 мм, поэтому кривизна $\beta = 1{,}5$. Из выражения (11.3-9) следует, что в данном случае отношение ширины полос для ньютоновской жидкости равно 2,25. Для степенной жидкости с показателем степени $n = 0{,}5$ оно равно 5,06, а для степенной жидкости с $n = 0{,}25$ это отношение равно 25,6 (!).

Чтобы лучше понять природу этого явления, рассчитаем ФРД $G(\gamma)$, описанную в разд. 7.10. Доля материала, подвергшегося суммарной деформации γ (или меньше γ), эквивалентна доле материала, расположенной в смесителе длиной L между безразмерными радиусами ρ и β [при значении радиуса ρ деформация γ определяется выражением (11.3-7)]:

$$G_{(\gamma)} = \frac{\pi\left(R_0^2 - R^2\right)L}{\pi\left(R_0^2 - R_i^2\right)L} = \frac{\beta^2 - \rho^2}{\beta^2 - 1} \tag{11.3-10}$$

Подставив выражение (11.3-7) в (11.3-10), получим:

$$G_{(\gamma)} = \frac{\beta^2}{\beta^2 - 1}\left[1 - \left(\frac{\gamma_{min}}{\gamma}\right)^n\right] \tag{11.3-11}$$

где γ_{min} — минимальная деформация (у внешнего цилиндра), определяемая из выражения

$$\gamma_{min} = \frac{2s\Omega t}{\beta^{2s} - 1} \tag{11.3-12}$$

Дифференцируя выражение (11.2-11), получим ФРД $g(\gamma)\,d\gamma$:

$$g(\gamma)\,d\gamma = n\frac{\beta^2}{1 - \beta^2}\frac{\gamma_{min}^n}{\gamma^{n+1}} \tag{11.3-13}$$

И, наконец, среднее значение деформации $\bar{\gamma}$ равно:

$$\bar{\gamma} = \int_{\gamma_{min}}^{\gamma_{max}} \gamma g(\gamma)\,d\gamma = \frac{\gamma_{max}}{\beta^2 - 1}\frac{1 - \beta^{2(1-s)}}{s - 1} \tag{11.3-14}$$

На рис. 11.6 показаны функции распределения деформаций при различных значениях n для частного случая, приведенного на рис. 11.5, *а*. Звездочками отмечены средние значения деформации $\bar{\gamma}$. Видно, что даже в случае ньютоновской жидкости 56 % материала подвергается деформации, которая меньше среднего значения $\bar{\gamma}$. При этом ширина функции распределения деформаций составляет 200—450 единиц сдвига. Важно отметить, что 56 % значений деформации, лежащие ниже среднего уровня, охватывают более узкий интервал деформаций (около 100 единиц сдвига), чем оставшиеся 44 % (около 150 единиц сдвига). С уменьшением n эта неоднород-

ность существенно возрастает, а среднее значение деформации уменьшается, ширина функции распределения увеличивается и само распределение изменяется таким образом, что бóльшая доля материала с деформацией ниже среднего уровня охватывает более узкий интервал деформаций, чем меньшая доля материала, характеризующаяся деформациями выше среднего уровня. Так, для $n = 0{,}25$ примерно 66 % материала характеризуется уровнем деформации ниже среднего и охватывает интервал в 200 единиц сдвига, в то время как оставшиеся 34 % материала характеризуются деформацией выше среднего уровня и охватывают интервал в 800 единиц сдвига.

Если полимер ведет себя как бингамовский пластик, то определенно можно ожидать неравномерного смешения, как и предполагает автор [9]. Но даже если это ньютоновская жидкость, то, как показали приведенные выше расчеты, следует ожидать неравномерного смешения, обусловленного кривизной зазора смесителя. Аномалия вязкости значительно усиливает неравномерность смешения, что осложняет интерпретацию экспериментальных данных и без привлечения представлений о бингамовском характере течения.

Приведенные выше примеры показывают, что несмотря на благоприятные начальные условия, в смесителе, характеризующемся широкой ФРД, получается неоднородная смесь. Для уменьшения неоднородности часть материала должна быть «перемешана с избытком». Таким образом, предпочтительнее узкая ФРД, как это уже было показано в разд. 7.10 на примере трехцилиндрового смесителя.

Итак, приведенный выше пример иллюстрирует важную роль реологических свойств смешиваемых компонентов, поскольку реологические свойства определяют характер распределения напряжений в зазоре между цилиндрами. Напряжение сдвига обратно пропорционально квадрату радиуса, т. е. $\tau \sim 1/\rho^2$. Этим течение в зазоре между коаксиальными цилиндрами отличается от течения между параллельными пластинами, где напряжение постоянно. (Разумеется, при малой кривизне таким различием можно пренебречь.) Поэтому у стенки внутреннего цилиндра напряжение сдвига велико, а у стенки внешнего цилиндра — мало, результатом чего и являются высокая у стенки внутреннего цилиндра и низкая у стенки внешнего цилиндра скорости сдвига ньютоновской жидкости. Однако, если жидкость имеет неньютоновский характер течения (аномально-вязкая жидкость), то вязкость тоже меняется по сечению зазора: у внутреннего цилиндра она относительно низкая, а у внешнего — относительно высокая. Поэтому чтобы поддерживать требуемое распределение напряжений, скорость сдвига у стенки внутреннего цилиндра нужно увеличивать, а у стенки внешнего цилиндра — уменьшать, вследствие чего ФРД будет расширяться.

Еще более очевидно значение ФРД для смесителей непрерывного действия. В разд. 7.10 рассмотрена ФРД при вынужденном течении между параллельными пластинами. При течении в таком канале, несмотря на постоянство скорости сдвига внутри канала, функция распределения деформаций довольно широкая из-за широкого распределения времен пребывания. Поэтому, хотя частицы диспергируемой фазы на входе в смеситель распределены по всем линиям тока и оптимальным образом ориентированы, тем не менее на выходе из смесителя не будет получена однородная смесь.

Из предыдущих разделов видно, что именно такие каналы, образованные параллельными пластинами, играют доминирующую роль при переработке полимеров. Поэтому целесообразно рассмотреть более реальные условия течения в идеализированном «смесителе из параллельных пластин», а именно течение при наложении перепада давления на вынужденное течение. При этом градиент давления можно использовать в качестве параметра, которым можно управлять в процессе смешения для регулирования качества смеси. Лидор и Тадмор [12] исследовали распределение деформаций в потоке между параллельными пластинами для двух вариантов течения: под действием перепада давления и при наложении перепада давления на вынужденное течение. В табл. 11.1 приведены формулы для расчета ФРД, профилей скорости, а также минимальных и средних значений деформации. Для сравнения в этой же таблице приведены аналогичные формулы для случая течения под давлением через круглую трубу.

Для течения, возникающего при наложении перепада давления на вынужденное течение, ФРД не удается выразить непосредственно через γ, но можно выразить ее через безразмерную величину $\xi = y/H$, которая однозначно связана с γ. Было проанализировано полностью развившееся изотермическое установившееся ламинарное течение несжимаемой ньютоновской жидкости. Методология расчета ФРД аналогична описанной в разд. 7.10 для чисто вынужденного течения. Полученные результаты демонстрируют сильное влияние градиента давления на ФРД и среднее значение деформации ($\bar{\gamma}$). Как следует из рис. 11.7 (где q_p/q_d — безразмерная константа, характеризующая градиент давления), положительный градиент давления (давление растет в направлении течения, а скорость сдвига у неподвижной пластины равна нулю, $q_p/q_d < 0$) не только увеличивает среднее значение деформации, но и сужает ее распределение. При $q_p/q_d = 0$ имеет место чисто вынужденное течение (кривая *2*); при $q_p/q_d > 0$ давление уменьшается в направлении течения, а скорость сдвига равна 0 у движущейся пластины (кривая *3*). При этом ФРД такая же, как для течения между неподвижными пластинами под действием давления. Заметим, что аналогом этого случая является вынужденное течение, при котором движущиеся пластины располагаются в сечении $\xi = 1$, которому соответствует ось симметрии течения под давлением через щель шириной $H' = 2H$.

Если вывод, сделанный на основании данных рис. 11.7, применить к одночервячной экструзии (поскольку течение между параллельными пластинами — простейшая модель течения расплава в винтовом насосе, ср. разд. 10.3), то получим теоретическое подтверждение известного экспериментального факта: увеличение противодавления (т. е. увеличение положительного градиента давления) в экструдере улучшает смешение. Средняя величина деформации, определяе-

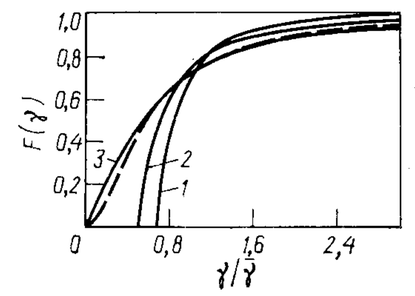


Рис. 11.7. Распределение деформаций для полностью развившегося ньютоновского изотермического установившегося течения в канале между параллельными пластинами (——) и в круглом канале (— — —). Значение q_p/q_d:
1 — —1/3; *2* — 0; *3* — 1/3.

Таблица 11.1. Функция распределения деформаций при течении ньютоновских жидкостей через каналы простой формы

Показатели	Течение между параллельными пластинами *		Течение через круглую трубу
	вынужденное течение	течение под давлением	
Профиль скоростей	$v_z = \xi V_0$	$v_z = 4\xi(1-\xi)V_{max}$	$v_z = \left(1-\frac{r^2}{R^2}\right)V_{max}$
$F(\gamma)$	$1-\left(\frac{\bar{\gamma}}{2\gamma}\right)^2$	$\frac{C}{1+\sqrt{1+C^2}}\times\left(1+\frac{1}{1+\sqrt{1+C^2}}\right)$ $C=\frac{3\gamma}{2\bar{\gamma}}$	$1-\frac{2}{1+C^2/2+\sqrt{1+C^2}}$ $C=\frac{8\gamma}{3\bar{\gamma}}$
Среднее значение деформации $\bar{\gamma}$	$2L/H$	$3L/H$	$\frac{8L}{3R}$
Минимальная деформация γ_0	L/H	0	0

* Здесь $\xi = y/H$, где H — расстояние между пластинами, $V_0 = v_z(1)$, V_{max} — максимальная скорость, а $q_p/q_d = (H^2/6\mu V_0)(-dP/dz)$ [выражение (10.2-10)].

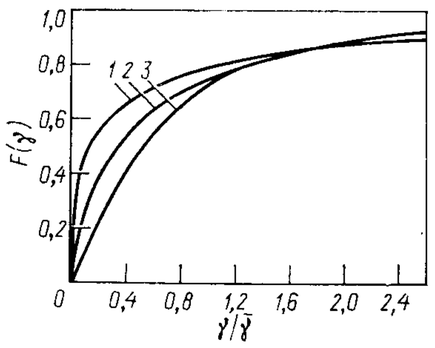


Рис. 11.8. Распределение деформаций при течении между параллельными пластинами жидкостей с различными значениями экспоненты степенного закона течения n:
1 — 0,25; *2* — 0,5; *3* — 1,0.

мая из табл. 11.1, пропорциональна L/H (или L/R), т. е. зависит от геометрии канала. Длинные и узкие каналы способствуют хорошему смешению, хотя на ширину ФРД величина отношения L/H не влияет. Мы еще вернемся к детальному анализу смешения в экструдерах в разд. 11.10.

Итак, течение под давлением, как видно из рис. 11.7, характеризуется широкой ФРД, в которой минимальная величина деформации оказывается равной нулю. Очевидно, что все устройства, работа которых основана на принципе потока под давлением, являются плохими ламинарными смесителями.

Наличие градиента давления приводит к неоднородному распределению скоростей сдвига. Поэтому мы вправе ожидать, что неньютоновский характер течения полимерной жидкости будет оказывать влияние на ФРД, а следовательно, и на качество смешения, что и наблюдается в смесителе из коаксиальных цилиндров, где кривизна канала обусловливает неоднородность распределения скоростей сдвига. Исследуем это явление на примере.

Пример 11.3. Распределение деформаций при течении «степенной» жидкости в режиме потока под давлением между параллельными пластинами

Рассмотрим две пластины бесконечной ширины с зазором длиной L и высотой H. В направлении z непрерывно выдавливается расплав полимера. Если пренебречь гравитационными эффектами, то при изотермическом полностью развившемся установившемся течении без пристенного проскальзывания несжимаемой «степенной» жидкости получим следующее выражение для ФРД (см. Задачу 11.4):

$$F(\xi) = \frac{2+s}{1+s}\left(1-\frac{1}{2+s}\xi^{1+s}\right)\xi; \qquad 0 \leqslant \xi \leqslant 1 \tag{11.3-15}$$

Здесь $\xi = 2y/H$. Деформация γ связана с ξ следующим образом:

$$\gamma(\xi) = 2(1+s)\frac{L}{H}\frac{\xi^s}{1-\xi^{1+s}}; \qquad 0 \leqslant \xi \leqslant 1 \tag{11.3-16}$$

Используя выражения (7.10-12) или (7.10-24), получим для среднего значения деформации:

$$\bar{\gamma} = 2\frac{2+s}{1+s}\frac{L}{H} \tag{11.3-17}$$

Для ньютоновской жидкости выражение (11.3-17) преобразуется * в выражение, приведенное в табл. 11.1. Из (11.3-17) следует, что при увеличении степени отклонения от ньютоновского поведения ($n < 1$) среднее значение деформации уменьшается. Более того, анализ кривых распределения деформаций, представленных на рис. 11.8, показывает, что уменьшение n приводит к расширению функции распре-

* Начало системы координат помещено в центре пластин в отличие от того, как это сделано в табл. 11.1.

деления деформаций при существенном увеличении доли объемного расхода на выходе из смесителя, характеризующейся низкими значениями деформации. Поэтому ФРД для неньютоновских (аномально-вязких) жидкостей шире, чем для ньютоновских.

Уравнение энергетического баланса и разогрев смеси

Температура несжимаемого жидкого элемента деформируемой среды определяется уравнением энергетического баланса (5.1-35). Исключив из него члены, учитывающие сжимаемость и наличие источников тепла, получим:

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = -(\nabla \cdot \boldsymbol{q}) + (-\boldsymbol{\tau} : \nabla \boldsymbol{v}) \tag{11.3-18}$$

Отсюда следует, что изменение температуры элемента движущейся жидкой среды определяется суммой подведенного к элементу или отведенного от него тепла и интенсивности диссипативного разогрева внутри элемента. Из практических соображений в смесительных устройствах обычно поддерживают относительно невысокую температуру, чтобы избежать перегрева полимерного материала. С другой стороны, как показано в разд. 11.6, для диспергирования в определенных зонах внутри смесителя необходимо поддерживать высокие напряжения сдвига. Из уравнения (11.3-18) видно, что для выполнения этого требования надо обеспечить интенсивный отвод тепла при смешении. Для полимерных систем, характеризующихся низкой теплопроводностью, это не простая задача. Конструкция смесителя должна обеспечивать не только тщательный контроль температуры поверхности, но также и максимально возможное отношение площади поверхности смесителя к его объему.

Величина $(-\boldsymbol{\tau} : \nabla \boldsymbol{v})$ — это интенсивность необратимого превращения механической энергии в тепло, т. е. вязкая диссипация. Это скалярная функция, описанная в гл. 5. Интегрируя это выражение по всему объему, получим суммарную интенсивность превращения механической энергии в тепло E_v:

$$E_v = \int_V (-\boldsymbol{\tau} : \nabla \boldsymbol{v})\, dV \tag{11.3-19}$$

Разумеется, для практического использования выражения (11.3-19) необходимо располагать данными о поле температур и распределении скоростей, а также знать реологические свойства жидкости.

Для смесителей закрытого типа уравнение полного энергетического баланса имеет вид:

$$dU/dt = \rho C_v M\, dT/dt = Q_h + P_w \tag{11.3-20}$$

где U — внутренняя энергия; M — масса материала в смесителе; Q_h — суммарная скорость подвода тепла к смесителю; P_w — суммарная подводимая извне мощность; для несжимаемых жидкостей $C_p = C_v$.

Уравнение (11.3-20) справедливо, когда сумма кинетической и потенциальной энергий системы постоянна. В этом случае вся работа переходит в тепло ($P_w = E_v$). Для поддержания постоянной температуры количество отводимого тепла должно равняться сум-

марной энергии, сообщенной системе. Для стационарного процесса уравнение полного энергетического баланса (выраженное через энтальпию $\hat{H}$, приходящуюся на единицу массы) имеет вид:

$$\Delta \hat{H} = \hat{Q}_h + \hat{P}_w \tag{11.3-21}$$

Здесь $\hat{Q}_h = Q/G$ и $\hat{P}_w = P_w/G$, а G — массовый расход.

$$\Delta \hat{H} = \int_{T_1}^{T_2} C_p\, dT + \Delta P/\rho \tag{11.3-22}$$

Уравнение полного баланса механической энергии (уравнение Бернулли) для данного случая запишется в виде

$$\hat{P}_w = \hat{E}_x + \Delta P/\rho \tag{11.3-23}$$

или

$$P_w = E_v + (\Delta P)\, Q \tag{11.3-24}$$

(Q — объемный расход).

Следовательно, часть энергии системы расходуется на повышение давления жидкости, а часть переходит в тепло (т. е. используется для ламинарного смешения).

Из уравнений (11.3-21)—(11.3-23) следует, что при постоянном значении C_p приращение температуры равно:

$$\Delta T = \frac{1}{C_p}(\hat{Q}_h + \hat{E}_v) \tag{11.3-25}$$

Чтобы рассчитать приращение температуры, кроме $\hat{Q}_h$ нужно знать либо $\hat{E}_v$, либо $\hat{P}_w$ и ΔP.

Количественной мерой ламинарного смешения является суммарная деформация γ, равная для простого сдвигового течения произведению скорости сдвига на время, т. е. $\dot{\gamma}t$. За различные промежутки времени можно получить одну и ту же суммарную деформацию за счет регулирования скорости сдвига, а следовательно, и интенсивность тепловыделений вследствие вязкой диссипации. При простом сдвиговом течении «степенной» жидкости интенсивность диссипативного разогрева можно выразить через суммарную деформацию и время сдвига:

$$\hat{E}_v = \tau\dot{\gamma} = \boldsymbol{m}\,(\gamma/t)^{n+1} \tag{11.3-26}$$

При быстром достижении заданной деформации сдвига интенсивность диссипативных тепловыделений резко возрастает, а это может привести к превышению допустимого уровня температуры, поскольку обычно скорость теплоотвода ограничена. Это явление более характерно для ньютоновских жидкостей, чем для аномально-вязких систем. В любом случае интенсивность диссипативных тепловыделений при возрастании температуры снижается вследствие уменьшения параметра m. Если смешение ведут не при заданном уровне деформации сдвига, а при заданном напряжении сдвига (диспергирующее смешение), то количество выделившегося тепла определяется по формуле

$$\hat{E}_v = \tau^{s+1}/m^s \tag{11.3-27}$$

Откуда следует, что интенсивность тепловыделения с увеличением аномалии вязкости увеличивается и уменьшается с понижением температуры. Увеличение интенсивности тепловыделений связано с необходимостью повышения скорости сдвига для достижения одного и того же напряжения сдвига, а для достижения того же уровня напряжения сдвига при более низких температурах требуются меньшие скорости сдвига. Таким образом, с точки зрения энергетических затрат ламинарное смешение целесообразнее проводить при повышенных температурах, а диспергирующее смешение — при более низких температурах.

11.4. Ламинарное смешение реологически неоднородных жидкостей

Ламинарное смешение часто используют для получения смеси компонентов, значительно различающихся по реологическим свойствам. Например, смешивают образцы одного и того же полимера с разной молекулярной массой, или порции одного и того же материала, одна из которых содержит различные добавки, или разнородные полимеры, или вводят в полимер жидкость с меньшей молекулярной массой. Сюда же можно отнести термически неоднородные системы, которые до того момента, пока в процессе смешения не выравняются температуры компонентов, представляют собой реологически неоднородные системы.

Основной вопрос, рассматриваемый в данном разделе, это — как влияют различия в реологических свойствах компонентов на процесс смешения. В первом приближении эти различия можно выразить через отношение вязкостей.

Влияние отношения вязкостей компонентов на смешение

Из общих положений теории смешения следует, что труднее ввести более вязкий компонент в менее вязкую среду, чем наоборот. Это согласуется с упомянутым ранее условием ламинарного смешения: оба компонента должны претерпеть деформацию. Естественно, высоковязкий компонент трудно деформировать, если он помещен в легко деформируемую маловязкую среду. Поясним это на примере [5].

Пример 11.4. Влияние отношения вязкостей компонентов на деформацию сдвига при течении смеси между параллельными пластинами

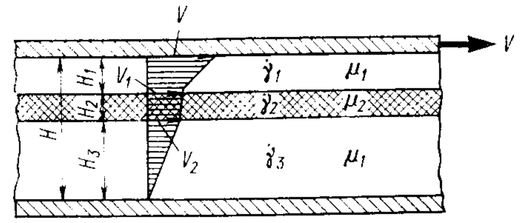
Рассмотрим течение между двумя параллельными пластинами. Диспергируемую фазу помещают в середину между двумя слоями дисперсионной среды, образуя «сэндвич» (рис. 11.9). Предположим, что обе жидкости ньютоновские, несжимаемые и несмешивающиеся друг с другом и что поверхностное натяжение пренебрежимо мало. Из уравнения движения для установившегося потока следует, что напряжение сдвига в пределах системы остается неизменным. Таким образом

$$\mu_1\dot{\gamma}_1 = \mu_2\dot{\gamma}_2 = \mu_1\dot{\gamma}_3 \qquad (11.4\text{-}1)$$

Выразив скорость сдвига через относительную скорость течения, получим

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{V}{H}\,\frac{1}{(1-\Phi)\,\mu_2/\mu_1 + \Phi} \qquad (11.4\text{-}2)$$

Рис. 11.9. Эпюра скоростей при вынужденном течении слоев несмешиваемых ньютоновских жидкостей между параллельными пластинами.



где V — скорость перемещения верхней пластины; H — расстояние между пластинами: $\Phi = H_2/H$ — доля зазора между пластинами, занимаемая диспергируемой фазой.

Скорость сдвига, развивающаяся в диспергируемой фазе, является функцией отношения вязкостей μ_2/μ_1 и Φ. Если $\Phi \ll 1$, то скорость сдвига $\dot{\gamma}_2 \approx (V/H)(\mu_1/\mu_2)$ обеспечивает небольшую деформацию при большом отношении вязкостей μ_2/μ_1. Кроме того, скорость сдвига в диспергируемой фазе более чувствительна к изменению отношения вязкостей при малых значениях Φ. Однако вследствие упрощенности данного примера полученные здесь выводы следует использовать с некоторой осторожностью. Более того, в реальных процессах смешения низковязкие компоненты могут собираться в областях с высокой скоростью сдвига. В других случаях одна из фаз может дробиться, образуя непрерывную фазу, а это приводит к процессу гомогенизации, который будет описан ниже.

Ирвинг и Сакстон [4] экспериментально подтвердили общую тенденцию ухудшения качества смешения при увеличении соотношения вязкостей диспергируемой фазы и дисперсионной среды. В смесителе «Бенбери BR» полиэтиленовый концентрат, содержащий 50 % технического углерода, разбавляли ненаполненным полиэтиленом до получения композиции, содержащей 25 % технического углерода. Применяя базовый полиэтилен с различными значениями индекса расплава, изменяли вязкость концентрата. Экспериментально измеряли содержание частиц неразбавленного концентрата в смеси в зависимости от соотношения вязкостей концентрата и разбавителя. Результаты, представленные на рис. 11.10, отчетливо свидетельствуют о том, что чем больше отношение вязкостей, тем хуже смесь.

Однако количественные зависимости, полученные для течения между параллельными пластинами, нельзя обобщить и распространить на более реальные условия течения системы, состоящей из больших «капель» диспергируемой фазы, распределяемой в деформируемой среде. Гидродинамическое поведение системы в данном случае гораздо сложнее. В работе Бигга и Миддлемана [13] предложен иной подход к этой проблеме. Авторы анализировали течение пары несмешивающихся жидкостей с различными вязкостями в канале прямоугольной формы. Такая форма канала позволяет моделировать процесс, происходящий в одночервячном экструдере. Устройство состоит из прямоугольного канала бесконечной длины (экструзионный канал), верхняя стенка

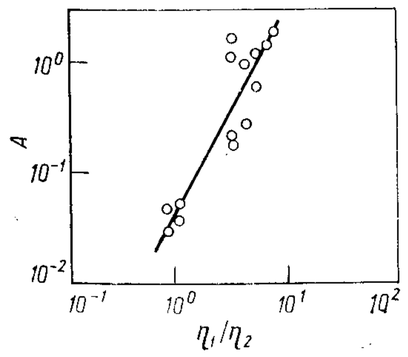


Рис. 11.10. Зависимость содержания A частиц полиэтиленового концентрата (50 % технического углерода) в 25 %-ной смеси с полиэтиленом (разбавителем) от соотношения их вязкостей η_1/η_2 (размер частиц $\geqslant$100 меш/г).

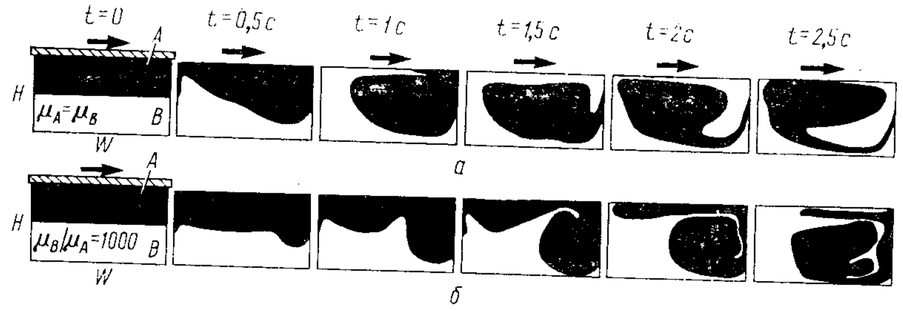


Рис. 11.11. Развитие поверхности раздела между двумя жидкостями A и B, расположенными послойно:

а — $\mu_A = \mu_B$, $H/W = 0{,}52$, $\mathrm{Re} = 38{,}7$; *б* — $\mu_B/\mu_A = 1000$, $H/W = 0{,}52$, $\mathrm{Re}_{\text{верхн}} = 1000$, $\mathrm{Re}_{\text{нижн}} = 1$.

которого (цилиндр) движется в поперечном направлении. (При заполнении канала однородной жидкостью происходит циркуляционное течение, подробно описанное в гл. 10.) Две жидкости вначале расположены послойно, как показано на рис. 11.11. Поверхностное натяжение авторы не учитывали. Движение верхней стенки канала приводит к частичному смешиванию жидкостей. Количественной мерой эффективности ламинарного смешения является площадь поверхности раздела, зависящая от времени смешения.

Для определения профиля скоростей и оценки положения поверхности раздела использовали численный метод, предложенный Харлоу [14]. Этот метод, в частности, применим к исследованию потоков с четкими границами поверхностей раздела и позволяет рассчитывать движение систем, состоящих из низковязких жидкостей. С помощью этого метода можно не только различными способами рассчитать поля скоростей и давлений и оценить изменение во времени числа меченых частиц в «ячейке» (зная начальное содержание меченых частиц в каждой «ячейке»), но и определить положение границ поверхностей раздела в каждый момент времени.

Рис. 11.11 показывает, как развивается поверхность раздела между двумя жидкостями с одинаковыми значениями вязкости и плотности. Геометрические размеры канала $H/W = 0{,}52$. Число Рейнольдса, определяемое выражением $V_0 W_0/\mu$, равно 38,7. Видно, что через 2,5 с между двумя жидкостями образовались вполне различимые полосы. При дальнейшем смешении будут образовываться дополнительные полосы до тех пор, пока ширина полос не уменьшится до желаемого уровня. Было исследовано также влияние отношения вязкостей на развитие поверхности раздела. Из рис. 11.12 видно, что при увеличении отношения вязкостей до 30 скорость развития площади поверхности раздела уменьшается. При этом число Рейнольдса у верхнего слоя поддерживали постоянным. Если отношение вязкостей увеличить до 1000 при одновременном увеличении числа Рейнольдса для верхнего слоя, то наблюдается более сложная картина течения (см. рис. 11.11, *б* и рис. 11.12, кривая *4*).

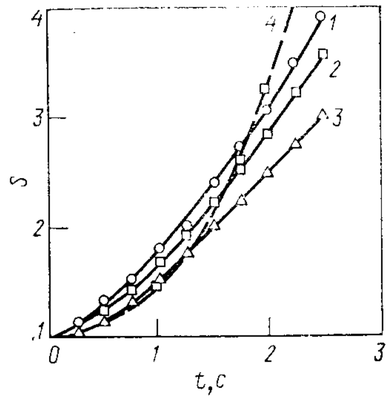


Рис. 11.12. Изменение во времени отношения S периметра границы раздела к ширине канала для жидкостей с различными значениями отношения вязкостей при циркуляционном течении в канале прямоугольной формы, показанном на рис. 11.11. Отношение μ_B/μ_A:

1 — 1; *2* — 2; *3* — 30; *4* — 1000.

Образование завихрений в верхних слоях жидкости при высоких значениях числа Рейнольдса может быть причиной ошибок при расчетах. Следует обратить внимание на тот факт, что с изменением вязкости число Рейнольдса также изменяется и условия течения могут остаться прежними. Бигг и Миддлеман [13] подтвердили свои расчеты экспериментально.

Можно скорее предполагать, нежели утверждать, что предпочтительнее смешивать два компонента с одинаковыми вязкостями, по крайней мере в тех случаях, когда концентрация компонентов одинакова. Однако распространить этот вывод на условия смешения компонентов, существенно различающихся по содержанию в смеси, пока нельзя. Для лучшего понимания поведения реологически неоднородных систем необходимо проведение дальнейших исследований.

Смешиваемость полимерных жидкостей

В предыдущих рассуждениях и примерах речь шла о несмешиваемых (или несовместимых) жидкостях. Несовместимость не является ограничивающим фактором, во всяком случае, на ранних стадиях смешения. Однако прежде чем обсуждать это положение, рассмотрим вкратце термодинамические аспекты смешиваемости.

Во-первых, отметим, что понятия «смешиваемость» и «совместимость» имеют один и тот же смысл. Первое понятие относится главным образом к жидким системам, а второе — обычно к твердым веществам. Есть два аспекта проблемы смешиваемости: смешиваются ли две жидкости (термодинамический аспект) и сколько будет длиться этот процесс (кинетический аспект). Второй аспект особенно важен для систем полимер—полимер и полимер—мономер, в которых диффузионные процессы протекают медленно. Термодинамически смешение при температуре T произойдет в том случае, если

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \leqslant 0 \qquad (11.4\text{-}3)$$

где ΔG, ΔH и ΔS — свободная энергия Гиббса, теплота и энтропия смешения соответственно.

Повышение температуры улучшает термодинамические условия смешения, поскольку величина ΔS почти всегда положительна. Естественно, скорость смешения (при $\Delta G < 0$) также растет с повышением температуры, так как увеличивается диффузия. Чтобы предсказать, возможно ли смешение, нужно рассчитать значения ΔH и ΔS. Теплоту смешения можно рассчитать, используя либо пара-

метр растворимости δ (плотность энергии когезии) жидкостей [15, 16], либо параметр χ, представляющий собой энергию взаимодействия молекул растворителя, деленную на величину kT:

$$\Delta\tilde{H} = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \qquad (11.4\text{-}4)$$

где $\Delta\tilde{H}$ — теплота смешения единичного объема, а

$$\Delta H = \chi_1 kT N_1 v_2 \qquad (11.4\text{-}5)$$

Здесь v_1 и v_2 — объемные доли растворителя и растворенного компонента; N_1 — число молей растворителя; k — константа Больцмана.

В системе полимер—полимер неясно, что является растворителем, а что — растворенным веществом. Энтропию смешения можно приближенно оценить, используя аппарат статистической механики, например теорию Флори—Хаггинса [17, 18]:

$$\Delta S = -k (N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2) \qquad (11.4\text{-}6)$$

Используя положения, развитые для подвижных монодисперсных систем полимер—растворитель с нормальной теплотой смешения, можно определить критические условия разделения фаз. Такого рода оценка показывает, что смешиваемость (во всем интервале составов) между растворителями и полимерами достигается при условии $|\delta_1 - \delta_2| < 1{,}7$, а между расплавами — при $|\delta_1 - \delta_2| < 0{,}1$ при $\bar{M} \approx 10^5$. Более жесткие ограничения различий между δ_1 и δ_2 для систем полимер—полимер объясняются относительно небольшим увеличением энтропии таких систем при смешении.

Рассмотрим конкретный практический пример ламинарного смешения. Жидкий компонент вводят в смеситель, содержащий расплав полимера в форме «капель» микроскопических размеров. Мы утверждаем, что то, что произойдет с «каплями» в потоке жидкости в начальной стадии смешения, не зависит от смешиваемости компонентов. Это объясняется тем, что при быстром растворении образуется тонкий (в лучшем случае) пограничный слой. Постепенно капли деформируются, подвергаясь воздействию локальных напряжений. Поле напряжений неоднородно, поскольку компоненты смеси имеют различные реологические свойства (как вязкость, так и эластичность). Влияние поверхностного натяжения несущественно (соответственно несущественно и наличие или отсутствие четких границ раздела). Вязкие силы превышают поверхностное натяжение. По мере деформации капель и увеличения площади поверхности раздела степень смешиваемости двух компонентов начинает играть все возрастающую роль. Для смешиваемых систем внутренняя диффузия способствует достижению смешения на молекулярном уровне, а в случае несмешиваемых систем — вводимый компонент дробится на мелкие домены. Эти домены вследствие вязкого течения и под воздействием сил поверхностного натяжения достигают состояния, характеризуемого постоянной величиной деформации. Таким образом, для несмешиваемых систем смешение начинается по механизму экстенсивного смешения и постепенно переходит в гомогенизацию. Морфология доменов, образующихся как в смесях, так и в сополимерах, является предметом интенсивных исследований [19].

11.5. Гомогенизация

В классической работе Тейлора [20] на примере эмульсий исследована деформация сферических капелей жидкости, помещенных в поток другой жидкости. Тейлор показал, что если преобладающее значение имеют силы поверхностного натяжения, то при простом сдвиговом течении капля приобретает форму сфероида с главной осью, ориентированной под углом 45° к направлению течения. А если преобладающее значение имеет вязкость жидкости, то капля приобретает форму сфероида с главной осью, ориентированной вдоль направления течения. Для определения деформации Тейлор использовал следующее выражение:

$$D = (L - B)/(L + B) \qquad (11.5\text{-}1)$$

в котором L и B — главная и дополнительная оси сфероида (рис. 11.13). При равновесии действующих сил обеспечивается установившееся течение капелек, и величина деформации (при невысоком общем уровне деформаций) определяется из выражения

$$D = \frac{\mu_0 \dot{\gamma} r}{\Gamma} \frac{19\lambda + 16}{16(\lambda + 1)} \qquad (11.5\text{-}2)$$

где μ_0 — вязкость непрерывной фазы; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига; r — начальный радиус капелек; Γ — поверхностное натяжение; $\lambda = \mu^*/\mu_0$ — отношение вязкостей диспергируемой и непрерывной фаз.

Если $\dot{\gamma}$ заменить величиной $2\dot{\varepsilon}_{pl}$, где $\dot{\varepsilon}_{pl}$ — скорость растяжения, то выражение (11.5-2) применимо также для установившейся двумерной деформации растяжения, $v_x = \dot{\varepsilon}_{pl} x$, $v_y = -\dot{\varepsilon}_{pl} y$, $v_z = 0$. Тейлор показал также, что при больших значениях λ конечная деформация становится функцией одного только параметра — λ:

$$D = \frac{5}{4} \frac{\mu_0}{\mu^*} = \frac{5}{4\lambda} \qquad (11.5\text{-}3)$$

Выражение (11.5-3) подтверждает сделанные ранее выводы относительно смешения высоковязкого компонента с низковязкой средой. Проблема дробления капель исследована Тейлором [21], а в последнее время Рамшайдтом и Мэсоном [22] в их обширном труде, посвященном движению частиц в суспензиях. Рамшайдт и Мэсон вслед за Тейлором предположили, что капли разрушаются в том случае, когда перепад давления на поверхности раздела превысит силу повехностного натяжения, стремящуюся поддерживать целостность капель. Можно показать, что это условие выполняется при критической величине деформации $D_b = 0{,}5$ для сдвигового течения и двумерной деформации растяжения. Экспериментально обнаружено, что полное разрушение капель происходит тогда, когда критическая деформация в момент разрушения соответствует теоретически пред-

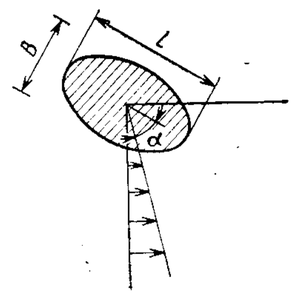


Рис. 11.13. Капелька жидкости, деформированная в сфероид в поле однородного сдвига.

сказанной величине отношения вязкостей, равной примерно 4. Выше этого значения отношения вязкостей дробления капель не наблюдается. Карам и Беллингер [23] обнаружили, что в дополнение к известному ранее верхнему пределу существует нижний предел значений соотношения вязкостей, равный 0,005, ниже которого разрушения капель не происходит. Кроме того, они показали, что легче всего дробление капель происходит тогда, когда отношение вязкостей лежит в интервале значений 0,2—1, а $D \geqslant 0{,}5$.

Рамшайдт и Мэсон [22] исследовали также системы, характеризующиеся чрезвычайно высоким отношением вязкости ($2 \cdot 10^4$ Па·с), в частности дисперсии ацетата изобутирата сахарозы (около 10^4 Па·с) в силиконовом масле. При этом почти сферические капли вращались как тведые тела, а частицы, вытянутые в нити, при погружении их в силиконовое масло стремились приобрести окрученную винтовую конфигурацию и двигались по спиральной траектории. В этом случае вязкость диспергируемой фазы так велика, что каплям не хватает времени приобрести равновесную конфигурацию за счет поверхностного натяжения. Такое поведение характерно для реальных многокомпонентных систем.

Из сказанного следует, что дробление капель (если для данной системы оно вообще осуществимо) происходит при определенном критическом уровне напряжения сдвига ($\mu_0\dot{\gamma}$), причем данному уровню напряжения соответствует определенный размер капли r. Дробление капли меньшего размера невозможно.

Фламерфельт [24] исследовал влияние эластичности непрерывной вязкоэластичной фазы на деформацию и дробление ньютоновской диспергируемой фазы. В качестве непрерывной фазы он использовал водный раствор полиакриламида, а в качестве диспергируемой фазы — раствор низкомолекулярного полистирола в дибутилфталате. Было показано, что существует минимальный размер капли соответствующий данной жидкой системе, по достижении которого дробление прекращается. Увеличение эластичности непрерывной фазы приводит к возрастанию минимального размера капель и критической скорости сдвига, при которой происходит дробление капель, поскольку конечное значение напряжения сдвига зависит от величины $\dot{\gamma}$. В соответствии с полученными ранее результатами увеличение вязкости непрерывной фазы приводит к обратному эффекту. Фламерфельт обнаружил также интересное явление: в условиях неустановившегося сдвигового течения (ступенчатое изменение прикладываемого напряжения) минимальный размер капли и критическая скорость сдвига значительно меньше получаемых при постоянном напряжении сдвига. Поэтому он предположил, что диспергирование в вязкоэластичной среде должно протекать более полно при переменных условиях сдвига. Действительно, именно такие переменные условия сдвига реализуются в узком зазоре между гребнем ротора и стенкой смесительной камеры, а также в экструдере, снабженном смесительным устройством «барьерного типа».

Гетерогенные полимерные смеси с примерно одинаковым содержанием компонентов ведут себя при течении достаточно сложно.

В зависимости от реологических свойств и условий смешения тот или другой компонент может образовывать непрерывную фазу, причем фаза с меньшей вязкостью стремится заключить в оболочку (капсулировать) фазу с большей вязкостью [25]. Кроме того, могут возникнуть условия, при которых оба компонента образуют «непрерывную» фазу. Расположение, размеры и морфология диспергируемой фазы зависят от условий смешения и связаны с реологическими характеристиками обеих фаз [26]. И, наконец, как показали Уайт и Токита [27], один из полимеров (или оба полимера сразу) может дробиться, образуя крошку, что и определяет состав непрерывной фазы, а также размеры глобул или доменов. Это одна из важных проблем, с которой сталкиваются при переработке каучуков, например полибутадиенов. Этот тип дробления напоминает поведение твердых веществ при диспергирующем смешении.

11.6. Диспергирование

При диспергирующем смешении происходит разрушение комков и агломератов твердых частиц, например пигментов или технического углерода в среде деформируемой вязкой жидкости. Диспергирование достигается в результате пропускания смеси через зону с высоким напряжением сдвига, возникающим в узком зазоре, например в зазоре вальцов или в зазоре между гребнем ротора и внутренней стенкой смесителя закрытого типа.

Предположим вслед за Биленом и Колвеллом [28], что разрушение агломератов происходит тогда, когда внутренние напряжения, обусловленные силами вязкого трения частиц, достигают некоторой предельной величины. Рассмотрим силы, действующие на простой агломерат, имеющий форму жесткой гантели (рис. 11.14), составленной из двух шаров радиусами r_1 и r_2, расстояние между центрами шаров L. Агломерат помещен в поток несжимаемой ньютоновской жидкости с однородным полем скоростей. В результате существования вязкого трения возникает сила, стремящаяся раздвинуть шары, величина которой зависит от уровня сил вязкого трения и от ориентации гантели. Когда эта сила достигает критического значения, равного силе взаимодействия между шарами (когезионные силы), шары полностью разделяются. Берд [29] предложил математическое описание этого процесса и дал молекулярную интерпретацию макроскопического течения применительно к растворам полимеров. Дальнейшее развитие предложенного Бердом решения можно найти в работе [30], в которой при

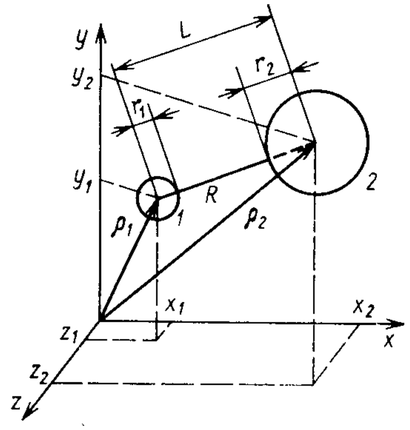


Рис. 11.14. Жесткая гантель с радиусами шаров r_1 и r_2 и расстоянием между центрами шаров L; ρ_1 и ρ_2 — позиционные векторы центров шаров.

выводе теоретических зависимостей исключены члены, связанные с броуновским движением, не имеющим в данном случае существенного значения, и введено допущение о неравенстве радиусов шаров гантели.

Предположим, что присутствие гантели не изменяет поле скоростей в потоке жидкости вблизи гантели (т. е. гантель не «дрейфует») и что поле скоростей однородно, т. е. скорость деформации одинакова во всех точках. Тогда поле скоростей определится из выражения

$$\boldsymbol{v} = (\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho}) \tag{11.6-1}$$

в котором $\mathbf{k}$ — тензор, определяющий поле скоростей (он может зависеть от времени), а $\boldsymbol{\rho}$ — радиус-вектор, определяющий положение соответствующего шара гантели (см. рис. 11.14). Тензор скоростей деформации $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$, выраженный через $\mathbf{k}$, имеет вид:

$$\dot{\gamma} = \mathbf{k} + \mathbf{k}^* = \nabla \boldsymbol{v} + (\nabla \boldsymbol{v})^* \tag{11.6-2}$$

Здесь $\mathbf{k}^*$ — транспонированный тензор $\mathbf{k}$. Неисчезающая компонента скорости для установившегося простого сдвигового течения равна

$$v_x = k_{xy} y \tag{11.6-3}$$

а для установившегося течения при растяжении

$$v_x = k_{xx} x; \qquad v_y = -1/2 k_{xx} y; \qquad v_z = -1/2 k_{xx} z \tag{11.6-4}$$

Для каждого шара гантели можно написать уравнение движения, показывающее, что произведение массы на ускорение равно сумме действующих на них сил, в том числе вязкого трения и силы, раздвигающей шары:

$$m_1 \ddot{\boldsymbol{\rho}}_1 = -\zeta_1 (\dot{\boldsymbol{\rho}}_1 - \boldsymbol{v}_1) - \boldsymbol{F} \tag{11.6-5}$$

$$m_2 \ddot{\boldsymbol{\rho}}_2 = -\zeta_2 (\dot{\boldsymbol{\rho}}_2 - \boldsymbol{v}_2) + \boldsymbol{F} \tag{11.6-6}$$

где $\boldsymbol{F}$ — неизвестная раздвигающая сила; v_i — локальная скорость потока вблизи шара i; $\dot{\boldsymbol{\rho}}_i$ — скорость движения i-го шара; ζ_i — сила вязкого трения на поверхности i-го шара, определяемая по Стоксу из выражения

$$\zeta_i = 6\pi\mu r_i \tag{11.6-7}$$

Пренебрегая величиной ускорения, незначительной по сравнению с другими величинами, и, вычитая уравнение (11.6-6) из (11.6-5), получим:

$$\dot{\boldsymbol{\rho}}_1 - \dot{\boldsymbol{\rho}}_2 = \boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{F}\left(\frac{\zeta_1 + \zeta_2}{\zeta_1 \zeta_2}\right) \tag{11.6-8}$$

Подставив (11.6-1) в (11.6-8) и определив вектор $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}_2$ (вектор, направленный от шара 1 к шару 2, как следует из рис. 11.14), получим:

$$\dot{\boldsymbol{R}} = \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{R} - \boldsymbol{F} \frac{\zeta_1 + \zeta_2}{\zeta_1 \zeta_2} \tag{11.6-9}$$

Из (11.6-9) видно, что скалярное произведение равно $\boldsymbol{R} \cdot \dot{\boldsymbol{R}} = d(\boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{R})/2dt = d(L^2)/2dt = 0$, а $\boldsymbol{F}$ — неисчезающая компонента, действующая только в направлении жесткой связи между шарами,

поэтому $\boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{F} = LF$. Величина раздвигающей силы определится из уравнения

$$F = \frac{\zeta_1 \zeta_2}{(\zeta_1 + \zeta_2) L} (\mathbf{k} : \boldsymbol{RR}) \tag{11.6-10}$$

Из (11.6-10) следует, что раздвигающая сила пропорциональна среднему гармоническому сил вязкого трения на поверхности шаров и значению $(\mathbf{k} : \boldsymbol{RR})/L$, зависящему от поля скоростей, ориентации гантели и ее размеров. Чтобы лучше понять особенности диспергирующего смешения, определим величину $(\mathbf{k} : \boldsymbol{RR})/L$ для некоторых типичных случаев течения.

Пример 11.5. Разрушение твердых агломератов в потоке жидкости при установившемся простом сдвиговом течении и при установившемся течении при растяжении

Величина $(\mathbf{k} : \boldsymbol{RR})$ — это скаляр, который можно выразить через его компоненты следующим образом:

$$(\mathbf{k} : \boldsymbol{RR}) = k_{11}R_1R_1 + k_{12}R_2R_1 + k_{13}R_3R_1 + k_{21}R_1R_2 + k_{22}R_2R_2 + k_{23}R_3R_2 + k_{31}R_1R_3 + k_{32}R_2R_3 + k_{33}R_3R_3 \tag{11.6-11}$$

Для установившегося простого сдвигового течения, определяемого уравнением (11.6-3), выражение (11.6-11) принимает вид:

$$(\mathbf{k} : \boldsymbol{RR}) = k_{xy} R_y R_x \tag{11.6-12}$$

Вектор $\boldsymbol{R}$ был определен ранее как разность двух позиционных радиусов-векторов $\boldsymbol{\rho}_1$ и $\boldsymbol{\rho}_2$. В декартовой системе координат эти радиусы-векторы можно выразить через единичные векторы:

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}_2 = \boldsymbol{\delta}_x (x_1 - x_2) + \boldsymbol{\delta}_y (y_1 - y_2) + \boldsymbol{\delta}_z (z_1 - z_2) \tag{11.6-13}$$

Подставив соответствующие компоненты вектора $\boldsymbol{R}$ из (11.6-13) в (11.6-12), получим

$$(\mathbf{k} : \boldsymbol{RR}) = k_{xy} (y_1 - y_2)(x_1 - x_2) \tag{11.6-14}$$

где x_1 и y_1 — координаты шара 1, а x_2 и y_2 — координаты шара 2. Если систему координат поместить в центр шара 1, то для случая простого сдвигового течения [когда k_{xy} согласно выражению (11.6-2) равно скорости сдвига $\dot{\gamma}$] из (11.6-10) и (11.6-7) получим:

$$F = \frac{6\pi\mu\dot{\gamma} x_2 y_2}{L} \left(\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}\right) \tag{11.6-15}$$

Из (11.6-15) следует, что сила, раздвигающая шары, стремится к нулю при параллельном ($y_2 = 0$) или перпендикулярном ($x_2 = 0$) положениях гантели по отношению к направлению сдвига. Расстояние между центрами шаров L связано с положением шара 2 следующим образом:

$$L^2 = x_2^2 + y_2^2 + z_2^2 \tag{11.6-16}$$

Подставив (11.6-16) в (11.6-15), получим:

$$F = \frac{6\pi\mu\dot{\gamma}}{L} \left(\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}\right) x_2 \sqrt{L^2 - x_2^2 - z_2^2} \tag{11.6-17}$$

Из уравнения (11.6-17) следует, что сила, раздвигающая шары, максимальна, когда гантель лежит в плоскости $x - y$ (т. е. $z_2 = 0$) и ориентирована под углом 45° к направлению сдвига (т. е. $x_2 = y_2 = L/\sqrt{2}$). Так

$$F_{\max} = 3\pi\mu\dot{\gamma} L \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \tag{11.6-18}$$

В том случае, когда шары соприкасаются друг с другом ($L = r_1 + r_2$), уравнение (11.6-18) принимает вид:

$$F_{\max} = 3\pi\mu\dot{\gamma} r_1 r_2 \tag{11.6-19}$$

Из (11.6-19) следует, что максимальное значение силы, разрушающей комок или агломерат, пропорционально напряжению сдвига ($\mu\dot{\gamma}$) и произведению $r_1 r_2$. Значит, повышение напряжения сдвига улучшает диспергирование. Легче разрушить агломерат, состоящий из двух крупных частиц, нежели отделить мелкую частицу от крупной или разделить две мелкие частицы.

Для случая установившегося течения при растяжении сила, раздвигающая шары, максимальна, когда гантель растягивают в направлении течения. Если шары соприкасаются друг с другом, то эта сила равна

$$F_{\max} = 6\pi\mu\dot{\varepsilon}r_1 r_2 \qquad (11.6\text{-}20)$$

где $\dot{\varepsilon}$ — скорость растяжения.

Сопоставление уравнений (11.6-20) и (11.6-19) показывает, что при одной и той же скорости деформации раздвигающая сила при сдвиговом течении вдвое меньше соответствующей силы при растяжении. Однако на практике можно достичь высоких скоростей сдвига, но гораздо труднее получить высокие скорости растяжения. Вот почему все диспергирующие смесители действуют по принципу сдвигового диспергирования в узких зазорах. Для упрощения приведенного выше анализа сделано несколько допущений, например, что наличие частиц не изменяет локальное поле скоростей и что взаимодействие частиц пренебрежимо мало.

Сравнивая уравнения (11.6-19) и (11.6-2), можно прийти к выводу, что при разрушении как агломератов твердых частиц, так и капель жидкости напряжение и размер частиц играют одну и ту же роль. В обоих случаях конструкция смесителя должна включать зоны интенсивной деформации сдвига и обеспечивать многократное прохождение всех частиц смеси через эти зоны.

Из всех видов смешения диспергирующее смешение — наиболее трудоемкий и дорогой процесс. Поэтому обычно предварительно готовят концентрат, представляющий собой смесь с высоким содержанием добавок. Например, при смешении полиэтилена с техническим углеродом вначале готовят так называемый суперконцентрат, содержащий около 50 % технического углерода, затем в смесителе закрытого типа разбавляют концентрат до 25 %-ного содержания технического углерода и уже после этого при переработке в экструдере доводят концентрацию смеси до требуемого уровня. В суперконцентрате происходит интенсивное деагломерирование, а разбавление концентрата — это просто экстенсивное смешение. Таким образом, трудоемкий и дорогой процесс диспергирования применяется для небольшой порции продукта. Кроме того, комочки и агломераты тем легче разрушить, чем выше их концентрация в смеси, поскольку высокая вязкость системы обеспечивает высокий уровень напряжений сдвига. При большом содержании частиц разрушение агломератов происходит легче, поскольку при большой вязкости среды увеличиваются действующие на агломерат напряжения сдвига. И, наконец, разбавление концентрата позволяет получать более однородный по качеству продукт по сравнению со смесью, приготовленной путем непосредственного смешения компонентов. Например, окраска смеси зависит от того, каким образом производили окрашивание — с предварительным диагломерированием частиц пигмента или непосредственным смешением. Путем разбавления концентрата равномерное окрашивание достигается легче. Однако изготовление хорошего концентрата — не простая задача, при этом требуются иногда определенные меры предосторожности для достижения хорошего диспергирования. Так, иногда при введении тонкодисперсных порошков с большой площадью поверхности требуется их увлажнение. Например, перед диспергированием технического углерода в полиэтилене поверхность технического углерода увлажняют водой.

В заключение следует отметить, что агломераты твердых частиц можно также диспергировать в среде других твердых частиц в смесителях-центрифугах [31].

11.7. Статические смесители

Название «статические смесители» связано с тем, что в устройствах этого типа отсутствуют какие-либо движущиеся части. Однако конструктивные особенности смесителя позволяют так перестраивать поле скоростей и изменять направление линий тока, что площадь поверхности раздела существенно увеличивается и жидкая смесь все время проходит через каждый из повторяющихся элементов статического смесителя. Хотя для каждого типа статических смесителей характерна своя картина смешения, тем не менее общим является то, что увеличение поверхности раздела между компонентами смеси достигается двумя способами: за счет сдвигового или экстенсивного течения и за счет расщепления и перестраивания потоков жидкости. В обоих случаях необходим перепад давления. Это и определяет число элементов смешения в статическом смесителе, а следовательно, и качество смешения.

Рассмотрим вкратце конструкции двух смесителей такого типа: смесителя Росса (генератор поверхности раздела) и статического смесителя «Кеникс». Они подробно описаны Скоттом [7] и используются обычно в производстве полимеров. Схема смесителя Росса приведена на рис. 11.15, *а*. В каждом элементе смесителя четыре круглые входные канала располагаются перпендикулярно четырем круглым выходным каналам. Отверстия каналов просверлены таким образом, чтобы вход в канал был извне, а выход вовнутрь (рис. 11.15, *б*). В результате этого достигается радиальное перемешивание. Очевидно, что при течении внутри каждого смесительного элемента никакого перемешивания практически нет: происходит только радиальное перераспределение четырех потоков, и между двумя расположенными последовательно элементами образуется полость, имеющая форму тетраэдра. Четыре потока, выходящие из первого элемента смесителя, объединяются, образуя новые поверхности раздела (полосы), как показано на рис. 11.15, *б*. Течение, происходящее в области тетраэдра, по своей природе дивергентно-конвергентное. Оно приводит к существенному растяжению элементов поверхности раздела. В таком растянутом состоянии жидкость снова делится на четыре потока, попадая во входные отверстия второго смесительного элемента, где снова происходит радиальное перераспределение потоков. В результате течения и рекомбинирования потоков жидкости число полос N_s увеличивается в 4 раза. Следуя за потоком, проходящим через ряд смесительных элементов,

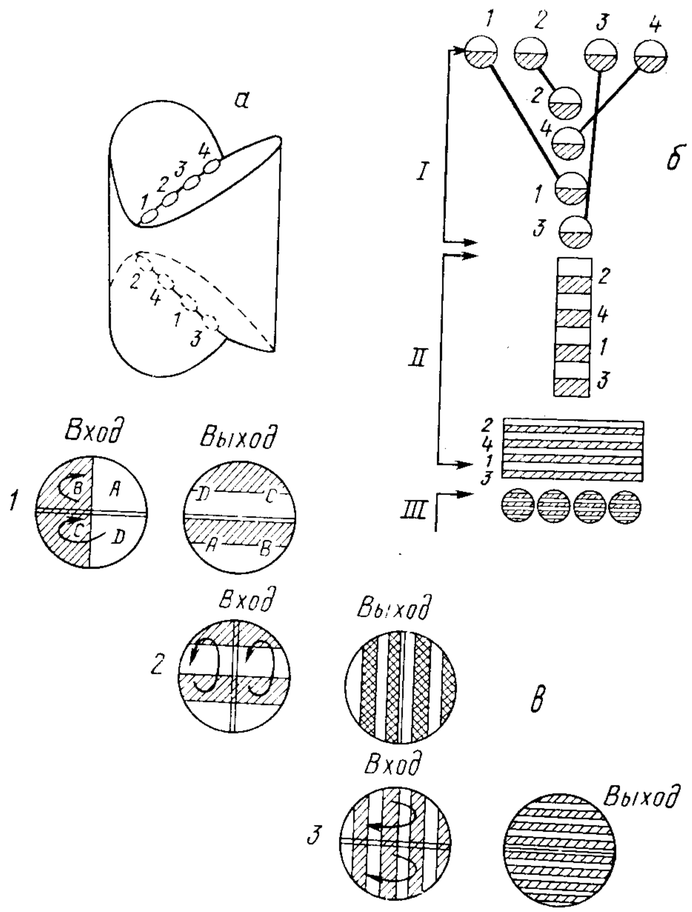


Рис. 11.15. Статические смесители:
а — смеситель Росса (один смесительный элемент); *б* — схема смещения в каждом элементе (*I* — первый элемент; *II* — первый тетраэдр между первым и вторым смесительными элементами; *III* — второй элемент); *в* — смеситель «Кеникс» (*1* — первый элемент; *2* — второй элемент; *3* — третий элемент).

можно заметить, что между числом полос и числом элементов E существует следующая связь:

$$N_s = 4^E \tag{11.7-1}$$

Статический смеситель «Кеникс» состоит из серии винтообразных смесительных элементов, помещенных внутрь круглой трубы. Чередующиеся участки винта имеют противоположное направление нарезки. Они сварены таким образом, что край одного элемента перпендикулярен ближайшему краю соседнего элемента. Поэтому жидкость каждый раз расслаивается при переходе от одного элемента к другому. В пределах одного элемента жидкость течет по двум полукруглым винтовым каналам. Поле скоростей представляет собой сумму компонент скоростей течения вдоль канала и существенного по величине течения поперек канала.

Чтобы понять особенности течения внутри каждого элемента и механизм дробления потока от элемента к элементу, представим себе, что на вход первого смесительного элемента подаются два полукруглых потока (черный и белый) так, что поверхность раздела перпендикулярна винтовой поверхности элемента. На выходе из первого элемента смесителя под действием поперечной составляющей

потока поверхности раздела располагаются параллельно винтовой поверхности в обеих половинах канала. Таким образом, поверхность раздела не только увеличивается, но и приобретает выгодную ориентацию для последующего дробления потока на винтовой поверхности второго смесительного элемента. Проходя через второй элемент, жидкость расщепляется перпендикулярно начальной ориентации полос. Эта начальная ориентация, естественно, наиболее благоприятна для тангенциального течения в новых полукруглых каналах (см. разд. 11.3). В конечном счете в результате каждого расщепления число полос удваивается, что соответствует выражению

$$N_s = 2^E \tag{11.7-2}$$

Течение в пределах одного смесительного элемента приводит к увеличению площади поверхности раздела, а число полос остается при этом постоянным.

Из сказанного следует, что в статических смесителях расщепление и рекомбинация потоков приводят к многократному увеличению числа полос (упорядоченное распределительное смешение). Конструкция смесителя обеспечивает наиболее благоприятную ориентацию элементов поверхности раздела применительно к конкретному виду течения (ламинарное смещение): в смесителе «Кеникс» — перпендикулярная ориентация при доминирующем сдвиговом течении, а в смесителе Росса — параллельная ориентация при доминирующем течении при растяжении.

11.8. Вальцы

Для вальцов характерен сложный механизм течения под действием перепада давления, наложенного на вынужденное течение жидкости между непараллельными пластинами. В разд. 10.5 было показано, что валки на вальцах могут вращаться с различными окружными скоростями, вследствие чего в зазоре вальцов возникают сдвиговые деформации и при соответствующем температурном режиме на одном из валков образуется слой вальцуемого материала. Величину зазора между валками устанавливают в зависимости от адгезионных свойств вальцуемого материала, от его способности прилипать к поверхности одного из валков. Некоторые материалы имеют склонность прилипать только к определенному валку (например, бутилкаучук покрывает валок, вращающийся с большей скоростью). Уайт и Токита [27] исследовали влияние реологических свойств эластомеров на их поведение при вальцевании. В процессе вальцевания постоянно подрезают вальцуемое полотно и многократно пропускают его через зазор вальцов, вследствие чего происходит перераспределение элементов поверхности раздела внутри системы. На меленьких вальцах эта процедура осуществляется вручную, и степень усреднения смеси зависит от мастерства оператора. На больших вальцах нож оператора заменяет крутящееся колесико или плуг, которые непрерывно режут вальцуемое полотно на ленты и перераспределяют их. Такое перераспределение необходимо, по-

сколько на вальцах почти полностью отсутствует перемещение материала в горизонтальной плоскости. Процесс вальцевания можно вести непрерывно: например, с одного края валков полимер в виде гранул или порошка подают в зазор вальцов, непрерывно подрезают ленты расплавленных слоев смеси и перераспределяют их вдоль зазора между валками, а с противоположного края валков снимают готовую смесь.

В процессе вальцевания в смесь можно вводить различные добавки. Так, к каучукам добавляют наполнители и мягчители. При вальцевании поливинилхлорида предпочитают предварительно готовить сухие композиции и подавать на вальцы однородную смесь, состоящую из порошка ПВХ, пластификатора и наполнителей.

Валки могут достигать в диаметре 1 м и в длину 2,5 м. Изготавливают также трех- и пятивалковые вальцы. При вальцевании на таких вальцах материал из первого зазора поступает во все последующие.

Для ньютоновских жидкостей распределение давления в зазоре вальцов при одинаковых размерах и скорости вращения валков определяется уравнением (10.5-11), а для жидкостей, подчиняющихся степенному закону течения, — уравнениями (10.5-31) и (10.5-32). Для расчета профиля давлений необходимо знать величину λ, определяемую выражением (10.5-12); она, как и параметр X_1, представляет собой нормированную координату сечения, в котором материал отрывается от поверхности одного из валков. Как следует из рис. 10.25, координата сечения, в котором материал поступает в зазор между валками, однозначно определяется координатой X_1. Координаты входного и выходного сечений в общем случае зависят от объема полимера, находящегося на валках, от размера валков и величины зазора между ними. Ясно, что когда толщина слоя полимера равна расстоянию между валками, то $X_1 = X_2 = 0$ и давление при этом также равно нулю. Следовательно, суммарный объем полимера на валках должен превышать минимальное значение, равное $2\pi (R + H_0) 2H_0$ (в расчете на единицу ширины). При увеличении количества вводимого полимера (при постоянной скорости вращения валка) величина $|X_2|$ увеличивается. Это приводит к повышению давления между валками, повышению скорости течения, увеличению X_1 и утолщению слоя расплава полимера на поверхности валка. Между суммарным объемом полимера (отнесенным к единице ширины валков) V и параметрами X_1 и X_2 при условии постоянства ширины слоя полимера на поверхности валка установлено приближенное соотношение

$$V = 4\pi H_1 (R + H_1) \Phi + 2 \int_{X_2}^{X_1} h\, dx \qquad (11.8\text{-}1)$$

в котором Φ — часть окружности, покрытая слоем полимера и равная

$$\Phi = 1 - \frac{\alpha + \beta}{2\pi} = 1 - \frac{1}{2\pi}\left(\operatorname{arctg}\frac{\lambda\sqrt{2RH_0}}{R + H_0} + \operatorname{arctg}\frac{|\rho_2|\sqrt{2RH_0}}{R + H_0}\right) \qquad (11.8\text{-}2)$$

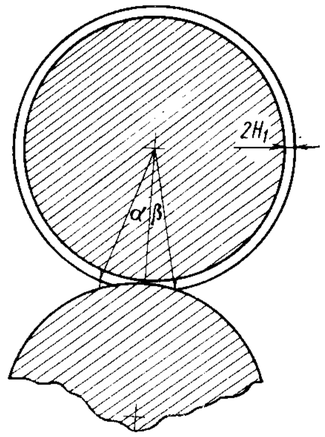
(здесь α и β — углы, показанные на рис. 11.16). Подставив (10.5-9) и (10.5-10) в (11.8-1) и выразив H_1 через λ из (10.5-9), (10.5-10) и (10.5-12), можно преобразовать уравнение (11.8-1):

$$V = 4\pi H_0 (1 + \lambda^2) [R + H_0 (1 + \lambda^2)] \Phi + \frac{2}{3} H_0 \sqrt{2RH_0}\, (3\lambda + \lambda^3 + 3\rho_2 - \rho_2^3) \qquad (11.8\text{-}3)$$

При $H_1 = H_0$, когда $\lambda = \rho_2 = 0$, величины $\Phi = 1$ и $V_0 = 4\pi H_0 \times (R + H_0)$, т. е. суммарный объем материала равен толщине слоя $2H_0$, покрывающего поверхность одного валка.

При условии $h/R \ll 1$ уравнение (11.8-3) позволяет теоретически оценить величину λ при известных значениях объема полимера, подаваемого на валки, диаметра валка и минимального зазора вальцов. Разделив уравнение (11.8-3) на величину минимального объема полимера V_0, получим соотношение между V/V_0 и λ, зависящее от параметра H_0/R (рис. 11.17). Хотя приведенное выше соотношение экспериментально не подтверждено, но Берген и Скотт [33], подробно исследовавшие распределение давления между валками при каландровании листов и вальцевании полимеров, обнаружили, что в серии опытов по вальцеванию, отличающихся только скоростью вращения валков, оба параметра, λ и ρ_2, остаются «существенно постоянными». Это согласуется с выводом, который следует из уравнения (11.8-3), а именно, что скорость вращения валков не должна влиять на величины λ и ρ_2. Тем не менее в работе нет достаточно убедительных данных, подтверждающих, что суммарный объем полимера при этом поддерживался постоянным.

В другой серии опытов те же авторы, изменяя величину зазора наблюдали за изменением параметров ρ_2 и λ. При этом также установлено хорошее качественное согласие с уравнением (11.8-3). Однако полученные экспериментальные данные не поз-



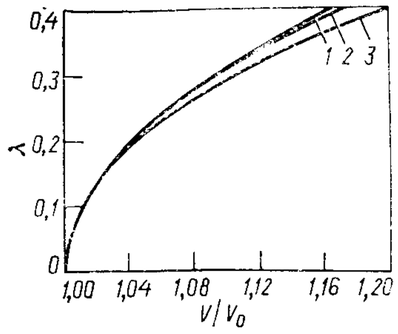


Рис. 11.16. Оценка суммарного объема полимера, находящегося на вальцах. Углы α и β соответствуют координатам ρ_2 и λ.

Рис. 11.17. Зависимость координаты выхода частицы из зазора (λ) от относительного объема полимера V/V_0 при различных значениях H_0/R ($2H_0$ — минимальный зазор вальцов, R — радиус валка, V — суммарный объем полимера на вальцах, V_0 — минимально допустимый объем полимера). Значение H_0/R:
1 — 0,001; *2* — 0,01; *3* — 0,1.

воляют подтвердить соотношение (11.8-3) количественно. И не только потому, что экспериментальных данных недостаточно, но и потому, что теоретическая зависимость между λ и ρ_2 (см. рис. 10.25) не подтверждается экспериментально. Причины этого несоответствия были указаны в разд. 10.5.

Вальцы — это эффективный диспергирующий смеситель. Как отмечалось в разд. 11.5, при диспергирующем смешении разрушение агломератов происходит при достижении некоторого критического напряжения сдвига. Из гидродинамического анализа вальцевания, приведенного в разд. 10.5, следует, что частицы жидкости в зависимости от их радиального положения в зазоре между валками подвергаются различным максимальным напряжениям сдвига. Поэтому количественная оценка диспергирующего смешения требует описания функции распределения максимальных напряжений сдвига. Поясним это следующим примером.

Пример 11.6. Функция распределения максимальных напряжений сдвига для двухвалковых вальцов с одинаковыми радиусами и скоростями вращения валков.

Функция распределения максимальных напряжений сдвига $F(\tau_m)$ определяется долей полимера, выходящего из зазора вальцов, характеризующейся максимальным напряжением сдвига, равным или меньшим τ_m (см. разд. 7.12). Из уравнения (10.5-19) следует, что максимальное напряжение сдвига вдоль любой линии тока достигается при $\rho = \rho_2$, если $\rho_2 > -\sqrt{1 + 2\lambda^2}$, и при $\rho = -\sqrt{1 + 2\lambda^2}$, если $\rho_2 < -\sqrt{1 + 2\lambda^2}$. Следовательно, распределение напряжений сдвига по зазору в сечении максимальных напряжений имеет вид:

$$|\tau_m| = \frac{3\mu U}{H_0}\left[\frac{1}{4(1+\lambda)^2}\right]\xi = \tau_{max}\xi; \qquad \rho_2 < -\sqrt{1+2\lambda^2}$$
$$(\text{т. е. } \lambda > 0{,}38 \quad \text{или} \quad \rho_2 < -1{,}135)$$
$$|\tau_m| = \frac{3\mu U}{H_0}\left[\frac{\lambda^2 - \rho_2^2}{(1+\rho_2^2)^2}\right]\xi = \tau_{max}\xi; \qquad \rho_2 > -\sqrt{1+2\lambda^2} \tag{11.8-4}$$
$$(\text{т. е. } \lambda < 0{,}38 \quad \text{или} \quad \rho_2 > -1{,}135)$$

где τ_{max} — предельное значение максимального напряжения сдвига в системе при $\xi = 1$. Уравнение (11.8-4) показывает, что профиль напряжений сдвига — это линейная функция, возрастающая с увеличением ξ. Следовательно, доля объемного расхода на выходе из зазора вальцов, характеризующаяся максимальным напряжением сдвига, равным или меньшим τ_m, может быть получена интегрированием профиля скоростей в интервале от 0 до ξ при $\rho_2 > -\sqrt{2 + 3\lambda^2}$ (т. е. $\rho_2 > -1{,}6$ или $\lambda < 0{,}425$) *:

$$F(\tau_m) = \frac{\int_0^{\xi} u_x\, d\xi}{\int_0^{1} u_x\, d\xi} \tag{11.8-5}$$

* Согласно уравнению (10.5-16) при $\rho = -\sqrt{2 + 3\lambda^2}$ и $\xi = 0$ образуется застойная зона. При $\lambda = 0{,}425$ застойная зона находится в точке контакта. При этом значении λ $\rho_2 = -1{,}6$. Если $\rho_2 < -1{,}6$, то на участке входа в зазор вальцов возникает циркуляционное течение и выражение (11.8-5) неприменимо.

После подстановки уравнения (10.5-16) в (11.8-5) и последующего интегрирования получим:

$$F(\tau_m) = 1{,}2\xi(1+\xi^2); \qquad -\sqrt{2+3\lambda^2} < \rho_2 < -\sqrt{1+2\lambda^2}$$
$$(-1{,}6 < \rho_2 < -1{,}135 \quad \text{или} \quad 0{,}38 < \lambda < 0{,}425)$$
$$F(\tau_m) = \xi\frac{1+\rho_2^2}{1+\lambda^2}\left[1 + \frac{\lambda^2 - \rho_2^2}{2(1+\rho_2^2)}(3 - \xi^2)\right]; \quad \rho_2 > -\sqrt{1+2\lambda^2} \tag{11.8-6}$$
$$(\rho_2 > -1{,}135 \quad \text{или} \quad \lambda < 0{,}38)$$

Подставив в полученное выражение соотношение (11.7-4), получим требуемое распределение:

$$F(\tau_m) = \frac{1}{2}\frac{\tau_m}{\tau_{max}}\left[1 + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{max}}\right)^2\right]; \qquad -\sqrt{2+3\lambda^2} < \rho_2 < -\sqrt{1+2\lambda^2} \tag{11.8-7}$$

$$F(\tau_m) = \frac{\tau_m}{\tau_{max}}\frac{1+\rho_2^2}{1+\lambda^2}\left\{1 + \frac{\lambda^2 - \rho_2^2}{2(1+\rho_2^2)}\left[3 - \left(\frac{\tau_m}{\tau_{max}}\right)^2\right]\right\}; \qquad \rho_2 > -\sqrt{1+2\lambda^2}$$

На рис. 11.18 показана зависимость $F(\tau_m)$ от относительного напряжения сдвига при различных значениях λ [τ_m определяли из (11.8-4)]. Распределение напряжения широкое. При величине λ, стремящейся к нулю, распределение линеаризуется, 50 % полимера на выходе из зазора испытывает максимальное напряжение ниже τ_{max}. При увеличении λ распределение напряжений сужается, но даже при значениях $\lambda < 0{,}38$ около 30 % полимера, выходящего из зазора, подвергается воздействию напряжения сдвига, которое ниже τ_{max}. Значение τ_{max} также возрастает с увеличением λ в интервале значений $\lambda < 0{,}38$.

Для практического использования функции распределения максимальных напряжений сдвига нужно с помощью уравнения (11.6-19) рассчитать критический уровень напряжения сдвига, необходимый для разрушения агломератов. Это и будет величина τ_m в выражении (11.8-7). Определим далее объем полимера, подвергающегося воздействию максимального напряжения сдвига, которое ниже критического уровня, и подставим его вместо $F(\tau_m)$ в (11.8-7). Подставив τ_{max} из (11.8-4) в (11.8-7), получим одно выражение со следующими переменными: λ, μ, U и H_0. Переменная λ, как было показано ранее, определяется общим объемом полимера на валках с одинаковым радиусом R и зазором H_0. Если температура постоянна (а значит, вязкость μ тоже постоянна), то остается одна неизвестная переменная U. Если величина U окажется слишком большой, то можно либо уменьшить $F(\tau_m)$, многократно пропуская полимер через зазор вальцов и подвергая его каждый раз перемешиванию за счет подрезки и пропуска между валками, либо подобрать новую величину зазора H_0 (что приведет к изменению λ), либо, наконец, изменить температуру вальцевания и, следовательно, изменить вязкость μ.

Приведенный в настоящем разделе анализ ограничен рамками модели Гаскелла [32], описанной в разд. 10.5. На практике наблюдается более сложная картина течения на входе в зазор. Кроме того, существенные отклонения от этой модели проявляют высокоэластичные расплавы [27, 34, 35]. В частности, при их вальцевании возникают осложнения на входе в зону сдвига.

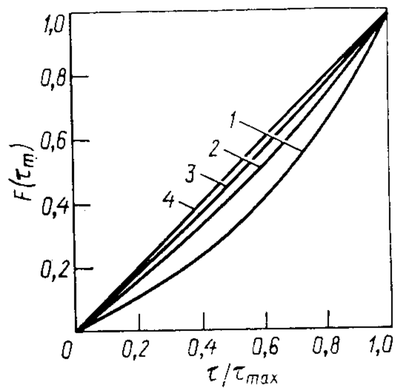


Рис. 11.18. Функция распределения максимальных напряжений сдвига в зазоре двухвалковых вальцов для ньютоновской жидкости:

1: $0{,}425 > \lambda \geqslant 0{,}38$; $-\sqrt{2+3\lambda^2} < \rho_2 < -\sqrt{1+2\lambda^2}$; *2*: $\lambda = 0{,}3$; $\rho_2 > -\sqrt{1+2\lambda^2}$; *3*: $\lambda = 0{,}2$; $\rho_2 > -\sqrt{1+2\lambda^2}$; *4*: $\lambda = 0{,}1$; $\rho_2 > -\sqrt{1+2\lambda^2}$.

11.9. Смесители закрытого типа для интенсивного (диспергирующего) смешения

Одним из наиболее известных и самых простых высокоэффективных смесителей закрытого типа является смеситель типа Бенбери *. Этот смеситель до сих пор широко используется в производстве пластмасс и резин. Смеситель Бенбери (рис. 11.19) состоит из смесительной камеры, сечение которой имеет форму восьмерки, и двух роторов с винтовыми лопастями — по одному ротору в каждой половине камеры. Форма лопастей ротора обеспечивает перемещение материала вдоль ротора по направлению к центру. Смесь загружают в смесительную камеру через вертикальный желоб, снабженный воздушным или гидравлическим затвором. Нижняя поверхность затвора представляет собой часть верхней стенки смесительной камеры. Готовая смесь выгружается через разгрузочное окно на дне камеры. Между двумя роторами, вращающимися обычно с различными скоростями (например, 100 и 80 об/мин при смешении полиэтилена), и между роторами и внутренней стенкой камеры имеется небольшой зазор. Именно в этом зазоре и происходит диспергирование. Форма роторов и перемещение затвора в процессе смешения обеспечивают интенсивное сдвиговое течение всех частиц жидкости, попавших в зазор. Температура роторов и стенок камеры постоянно контролируется.

Смесители Бенбери различаются по размерам. Выпускают смесители с камерой емкостью от 1 до 1000 л. Смеситель емкостью 24 л снабжен мотором мощностью 400 кВт. Технологическая линия «Бенбери» по производству полимерных композиций обычно включает в себя емкости-накопители, автоматические весы, смеситель Бенбери, экструдер-гранулятор и устройства для транспортировки продукта.

В течение времени t_1 после загрузки в смеситель твердого или частично расплавленного полимера затвор давит на массу перемешиваемого полимера, расположенного над роторами. Затем затвор поднимают и в течение периода времени t_2, так называемого времени релаксации напряжения, продолжают перемешивание материала. Наконец, затвор снова опускают и в течение времени t_3 продолжают перемешивание. Таким образом, технология смешения предусматривает не только контроль температуры и скорости вращения роторов, но и соблюдение временных интервалов t_1, t_2 и t_3, связанных с положением затвора.

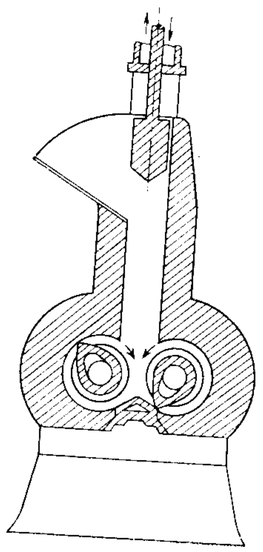


Рис. 11.19. Схема смесителя Бенбери.

Поскольку физические свойства смеси меняются в процессе смешения, часто для улучшения определенных показателей смеси применяют интенсивное смешение. Мэюхас и Тадмор [36] исследовали влияние условий смешения в смесителе Бенбери на оптические и реологические свойства полиэтилена низкой плотности, а также на температурный профиль в массе полимера. Используя стандартные статистические методы регрессионного анализа и анализа поверхности отклика, развитые Боксом [37], можно определить оптимальные условия смешения, обеспечивающие достижение требуемого комплекса свойств. Однако на практике зачастую используют более простые критерии смешения, например постоянное значение времени смешения или постоянное значение температуры выгружаемой смеси.

Кроме упомянутых выше условий смешения можно также изменять порядок введения добавок. Известно несколько способов введения компонентов: 1) все компоненты вводят одновременно; 2) вначале вводят твердые добавки, а затем полимер; 3) небольшое количество предварительно хорошо перемешанного материала добавляют к новой порции. Обычно твердые пигменты, например технический углерод, вводят сразу после того, как полимер размягчится. Разбавители же, напротив, стараются вводить как можно позже. Иногда при смешении возникают трудности, связанные с налипанием материала на лопасти роторов. При работе с каучуками нередко возникает другое осложнение — так называемое «подскакивание» затвора, обусловленное неньютоновскими свойствами полимера, а именно наличием внутренних нормальных напряжений, превышающих давление затвора. Эти и другие интересные явления подробно описаны Уайтом [34].

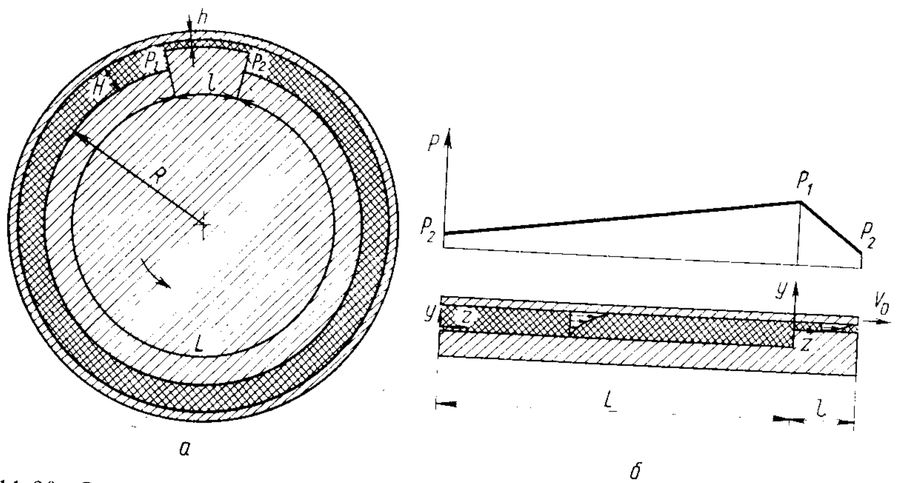
Полный гидродинамический анализ смесителя Бенбери слишком сложен. В работе [38] предпринята удачная попытка моделирования процесса смешения с использованием компьютера. В настоящем разделе приведен только анализ идеализированной системы, состоящей из коаксиальных цилиндров (рис. 11.20, *а*), подобно тому, как это было сделано Буленом и Колвеллом [28], а также Мак-Келви [5]. Такая система позволяет понять особенности диспергирующего смешения, осуществляемого во всех обычных смесителях интенсивного смешения.

Пример 11.7. Гидродинамический анализ простого смесителя закрытого типа

Если для высокоэффективного диспергирующего смесителя главное значение имеет функция распределения максимальных напряжений сдвига, то для смесителя, в котором осуществляется экстенсивное смешение, важна функция распределения деформаций. В обоих случаях важным фактором конструкции смесителя является потребляемая в зазоре смесителя мощность. В настоящем примере, однако, рассмотрены только максимальные и средние значения напряжений.

Рассмотрим очень упрощенный идеализированный смеситель закрытого типа, состоящий из двух коаксиальных цилиндров бесконечной длины с коротким участком, моделирующим узкий зазор (см. рис. 11.20, *а*). Пренебрегая кривизной канала ($H/R \ll 1$), можно рассмотреть течение в прямоугольных координатах, как показано на рис. 11.20, *б*. Рассмотрим течение жидкости в зазоре между бесконечной верхней пластиной, движущейся с постоянной скоростью относительно нижней пластины, и выступом на нижней пластине. Такая геометрическая конструкция очень напоминает экструдер, работающий по принципу ступенчатого опорного подшипника (см. разд. 10.4).

* «Бенбери» — это официальная торговая марка смесителей фирмы «Фаррел».



а *б*

Рис. 11.20. Схема простого смесителя с коаксиальными роторами для интенсивного смешения (внутренний ротор вращается с постоянной скоростью) (*а*) и развертка канала (внешний ротор, представляющий собой в развернутом виде плоскую пластину, движется со скоростью V_0 в направлении, противоположном вращению внутреннего ротора) (*б*).

Сделав обычные упрощения и допущения, а именно, полагая, что имеет место установившееся ламинарное изотермическое течение ньютоновской несжимаемой жидкости и проскальзывание у стенки отсутствует, пренебрегая эффектами на входе и выходе из зазора и не учитывая гравитационные силы, можно на каждом локальном участке канала (см. разд. 10.2) определить скорость течения жидкости из выражения

$$q = \frac{V_0 H}{2} - \frac{H^3 (P_1 - P_2)}{12\mu_L L} = \frac{V_0 h}{2} - \frac{h^3 (P_2 - P_1)}{12\mu_l l} \qquad (11.9\text{-}1)$$

с помощью которого и с учетом неньютоновского характера течения на двух разных участках канала получают различные значения вязкости. Преобразуя выражение (11.9-1), получим перепад давления на участке «зазора»:

$$(P_1 - P_2)/l = 6\mu_l V_0 K/h^2 \qquad (11.9\text{-}2)$$

где

$$K = \frac{H/h - 1}{(H/h)^3 (l/L) (\mu_l/\mu_L) + 1} \qquad (11.9\text{-}3)$$

Распределение скоростей между двумя параллельными пластинами определяется уравнением (10.2-6). Подставив величину перепада давления из (11.9-2) в (10.2-6) и используя безразмерный параметр $\xi = y/h$, получим:

$$v_z/V_0 = \xi + 3\xi (1 - \xi) K \qquad (11.9\text{-}4)$$

Дифференцируя (11.8-4) по y, получим выражение для $\dot{\gamma}_{yz} = (\xi)$ в узком зазоре:

$$\dot{\gamma}_{yz} (\xi) = (V_0/h) [1 + 3K (1 - 2\xi)] \qquad (11.9\text{-}5)$$

Сравнивая уравнения (11.9-5) и (10.2-11), можно видеть, что K — это не что иное, как отношение расхода под давлением к расходу вынужденного течения в узкой щели. Умножив выражение (11.9-5) на вязкость μ_l, получим распределение напряжений сдвига. В соответствии с выражением (11.9-5) максимальное напряжение сдвига при $\xi = 0$ равно:

$$\tau_{max} = (\mu_l V_0/h) (1 + 3K) \qquad (11.9\text{-}6)$$

С помощью выражений (11.9-5) и (11.9-4) получим среднее значение напряжения сдвига в зазоре:

$$\tau = \mu_l \bar{\dot{\gamma}} = \mu_l \frac{\int_0^h |\dot{\gamma}_{yz}| v_z \, dy}{\int_0^h v_z \, dy} \qquad (11.9\text{-}7)$$

$$\bar{\tau} = \frac{\mu_l V_0}{h (1 + K)} \quad \text{при} \quad -\frac{1}{3} \leqslant K \leqslant \frac{1}{3} \qquad (11.9\text{-}8)$$

и

$$\bar{\tau} = \frac{V_0 \mu_l}{h} \left(\frac{1 + 3K}{6K}\right)^2 \frac{1}{1 + K} \left[\frac{(1 + 3K)^2}{2} - 1\right] \quad \text{при} \quad K \geqslant \frac{1}{3} \qquad (11.9\text{-}9)$$

Соответствующие соотношения для широкой части канала можно получить, заменив μ_l/h на μ_L/H и K на K', определяемое из выражения

$$K' = \frac{(h/H) - 1}{(h/H)^2 (L/l) (\mu_L/\mu_l) + 1} \qquad (11.9\text{-}10)$$

Максимальное и среднее значения напряжения являются функциями только двух переменных: $\mu_l V_0/h$, т. е. напряжения сдвига при вынужденном течении, и K, зависящего от h/H и l/L.

Зависимость отношений максимального и среднего значений напряжения сдвига, рассчитанных из (11.9-6), (11.9-8) и (11.9-9), к напряжению сдвига в вынужденном течении от величины K иллюстрирует рис. 11.21. Видно, что первое отношение линейно возрастает с увеличением K, а второе — сначала плавно снижается с увеличением K до значения $^1/_3$ (нулевое напряжение сдвига у движущейся пластины), а затем начинает увеличиваться. Отсюда следует, что большие значения максимальных напряжений сдвига можно получить при небольших длине и ширине зазора (низкие значения l/L и h/H). Зависимость среднего значения напряжения сдвига от величины l/L имеет более сложный характер. Так, при уменьшении зазора среднее значение напряжения сдвига увеличивается, поскольку напряжение сдвига в вынужденном течении обратно пропорционально величине h. Кроме того, следует учитывать еще два важных фактора, влияющих на течение в зазоре, а именно изменение вязкости расплава с изменением скорости сдвига и температуры. Повышение скорости сдвига на суженном участке канала приводит к снижению эффективной вязкости, что лишь в незначительной степени компенсируется увеличением K. Если вязкость сильно зависит от температуры, то картина течения может полностью измениться. Булен и Колвелл [28] показали, что если скорости V_0 соответствует некоторое среднее значение приращения температуры, то среднее значение напряжения сдвига вначале быстро повышается до максимума, а затем при дальнейшем повышении скорости сдвига напряжение постепенно снижается вместо того, чтобы линейно расти с увеличением скорости сдвига, как предсказывает теория.

Итак, кроме того, что напряжение сдвига само по себе представляет большой интерес, стабильность этой величины и скорость нарастания напряжения могут играть роль критических параметров при смешении расплавов, обладающих высокоэластичностью. Штраус и Датта [39] показали, что вследствие высокоэластичности расплава полимера в зонах перед движущимися лопастями роторов могут возникать вихревые потоки.

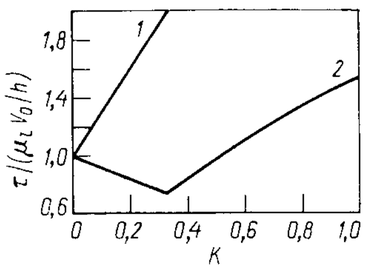


Рис. 11.21. Влияние параметра K на отношение напряжения сдвига к напряжению вынужденного течения в простом смесителе с коаксиальными роторами (см. рис. 11.20):

1 — максимальное значение напряжения; *2* — среднее значение напряжения

11.10. Одночервячные экструдеры

В разд. 10.3 мы, отталкиваясь от плоскопараллельных пластин, последовательно переходим к конструкции одночервячного экструдера. Напомним, что последний шаг в этом дедуктивном процессе состоял в «навивке» спирального канала на внутреннюю поверхность вращающегося корпуса. Причем шаг спирали выбирался таким, чтобы за один оборот корпуса осевое смещение канала равнялось ширине (см. рис. 10.10). Мы уже отмечали, что такая конструкция обеспечивает циркуляционное движение полимера в канале, которое приводит к хорошему ламинарному смешению и узкому распределению времен пребывания. Наличие узкого распределения времен пребывания требует исключения временных флуктуаций состава композиции на входе, поскольку экструдер не обеспечивает «сглаживания» флуктуаций состава (см. разд. 7.13).

Хорошее ламинарное смешение достигается лишь тогда, когда в смесителе расплав полимера подвергается большой суммарной деформации. При этом удается существенно уменьшить композиционную неоднородность материала по сечению канала. Однако особенность профиля скоростей в экструдере заключается в том, что суммарная деформация, накопленная частицами жидкости, зависит от местоположения частиц. Следовательно, степень смешения по сечению канала неодинакова. А значит, и по сечению экструдата следует ожидать определенную композиционную неоднородность. Количественной мерой этой неоднородности могут быть функции распределения деформаций $F(\gamma)$ и $f(\gamma)\,d\gamma$. Проанализируем эти функции для экструдера с постоянной глубиной винтового канала червяка, используя простую изотермическую модель, описанную в разд. 10.2 и 10.3. В гл. 12 рассмотрен процесс смешения в пластицирующем экструдере, в котором плавление полимера влияет на вид функций распределения.

Распределение скоростей поперек канала определяется выражением

$$u_x = \xi\,(2 - 3\xi) \tag{11.10-1}$$

а вдоль канала — уравнением (10.3-23). Для мелких каналов (10.3-23) преобразуется в (10.2-6). Заменив в последнем выражении величину V_0 на V_{bz}, получим:

$$u_z = \xi - 3\xi\,(1 - \xi)\,\frac{H^2}{6\mu V_{bz}}\,\frac{\partial P}{\partial z} \tag{11.10-2}$$

Последнее уравнение с помощью (10.3-28) можно преобразовать к виду:

$$u_z = \xi + 3\xi\,(1 - \xi)\,(Q_p/Q_d) \tag{11.10-3}$$

При условии закрытого выхода ($Q_p/Q_d = -1$) распределения скоростей вдоль и поперек канала одинаковы и отличаются лишь знаком. Условия экструзии, вязкость расплава и глубина канала влияют только на профиль скоростей, направленных вдоль и поперек канала, одинаковы и отличаются лишь знаком. Условия экструзии, вязкость расплава и глубина канала влияют только на профиль скоростей, направленных вдоль канала.

Выражения (11.10-1) и (11.10-3) позволяют проследить путь частицы жидкости внутри экструзионного канала (см. разд. 10.3). Проследим за частицей жидкости, находящейся в сечении с координатой ξ в верхней части канала ($\xi > {}^2/_3$; см. рис. 11.22). Из (11.10.1) следует, что эта частица будет двигаться с постоянной скоростью в отрицательном направлении оси x. Достигнув толкающей стенки винтового канала червяка, она перевернется и начнет двигаться в положительном направлении оси x на некотором расстоянии от стенки цилиндра ξ_c. Совершив круговое движение в плоскости, перпендикулярной оси канала, и достигнув задней стенки винтового канала червяка, частица вернется на свою первоначальную траекторию с координатой ξ. Между траекториями с координатами ξ и ξ_c установится соотношение, описывающее циркуляционное движение частицы:

$$\int_0^{\xi_c} u_x\,d\xi = -\int_{\xi}^{1} u_x\,d\xi \tag{11.10-4}$$

После подстановки (11.10-1), получим:

$$\xi_c^2 - \xi_c^3 = \xi^2 - \xi^3 \qquad \begin{matrix} 0 \leqslant \xi_c \leqslant \frac{2}{3} \\ \frac{2}{3} \leqslant \xi \leqslant 1 \end{matrix} \tag{11.10-5}$$

После преобразования уравнения (11.10-5) получим:

$$\xi = \frac{1}{2}\left(1 - \xi_c + \sqrt{1 + 2\xi_c - 3\xi_c^2}\right) \quad 0 \leqslant \xi_c \leqslant \frac{2}{3} \tag{11.10-6}$$

$$\xi_c = \frac{1}{2}\left(1 - \xi + \sqrt{1 + 2\xi - 3\xi^2}\right) \quad \frac{2}{3} \leqslant \xi \leqslant 1 \tag{11.10-7}$$

У частиц, находящихся в положении $\xi = {}^2/_3$, нет компоненты скорости в направлении x (предполагается, что утечки через зазор отсутствуют).

Рис. 11.23 иллюстрирует зависимость между ξ и ξ_c.

Приведенный выше анализ не описывает сложный профиль скоростей, устанавливающийся вблизи стенок винтового канала в области, простирающейся на расстояние, примерно равное глубине канала. Строгое двумерное решение этой задачи можно получить с помощью стандартных численных методов (см., например, [40, 41]). Эти решения также показывают, что в канале существует циркуляционное течение (хотя в нижних углах канала образуются небольшие застойные зоны с вихревым течением).

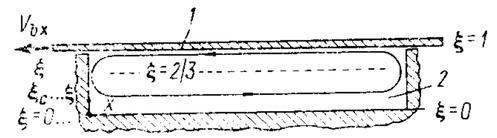


Рис. 11.22. Траектория движения частицы жидкости в канале червяка (*1* — поверхность корпуса, *2* — канал червяка).

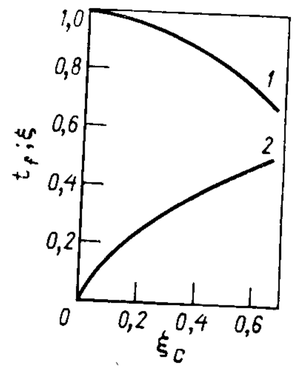


Рис. 11.23. Зависимость положения частицы жидкости ξ (*1*) и времени пребывания частицы в верхней части канала t_f(*2*) от ξ_c.

Уравнения (11.10-1) и (11.10-3) для большинства мелких каналов достаточно хорошо описывают профиль скоростей. Поэтому метод определения перепада давления поперек винтового канала, приведенный в разд. 10.3, основан на описанной одномерной аппроксимации течения в узком канале. Однако приведенные ниже методы расчета функций распределения времен пребывания и распределения деформаций обладают гораздо большей чувствительностью к истинной картине течения в областях, примыкающих к стенкам канала.

В дальнейшее уменьшение точности расчета по этой простой модели вносят свой вклад такие присущие реальному течению явления, как утечки материала через зазор и неньютоновский или неизотермический характер течения. Поэтому, используя эту модель для количественных оценок и для обоснования определенных выводов, следует проявлять некоторую осторожность.

Функция распределения времен пребывания

Из уравнения (11.9-1) следует, что время пребывания частицы жидкости в верхней части канала равно $W/[V_{bx}|u_x(\xi)|]$ и соответственно в нижней части канала — $W/[V_{bx}|u_x(\xi_c)|]$, где W — ширина канала. Поэтому доля времени $t_f(\xi)$, в течение которого частица жидкости находится в верхней части канала в положении ξ, определяется из выражения

$$t_f(\xi) = \left[1 + \left|\frac{u_x(\xi)}{u_x(\xi_c)}\right|\right]^{-1} = \left[1 - \frac{\xi(2-3\xi)}{\xi_c(2-3\xi_c)}\right]^{-1} \qquad (11.10\text{-}8)$$

Зависимость $t_f(\xi)$ от положения частицы жидкости иллюстрирует рис. 11.23. Видно, что чем дальше находится частица от сечения с координатой $\xi = {}^2/_3$, тем меньше относительное время пребывания ее в верхней части канала. В соответствии с (11.10-3) частица жидкости, перемещаясь между слоями ξ и ξ_c, одновременно продвигается вдоль канала. Время пребывания этой частицы в экструзионном канале длиной l равно:

$$t = l/[V_b \bar{u}_l(\xi)] \qquad (11.10\text{-}9)$$

где $\bar{u}_l(\xi)$ — средняя скорость движения частицы вдоль оси канала, определяемая из выражения

$$\bar{u}_l(\xi) = u_l(\xi)\, t_f(\xi) + u_l(\xi_c)[1 - t_f(\xi)] \qquad (11.10\text{-}10)$$

Профиль скоростей вдоль оси узкого канала определяется непосредственно из уравнений (11.10-1) и (11.10-3) [см. разд. 10.3, уравнение (10.3-30)]:

$$u_l(\xi) = 3\xi(1-\xi)(1 + Q_p/Q_d)\sin\theta\cos\theta \qquad (11.10\text{-}11)$$

Подставив (11.10-10) и (11.10-11) в уравнение (11.10-9) и объединив последнее с (11.10-6) и (11.10-7), получим время пребывания как функцию ξ:

$$t(\xi) = \frac{l}{3V_b(1 + Q_p/Q_d)\sin\theta\cos\theta} \cdot \frac{3\xi - 1 + 3\sqrt{1 + 2\xi - 3\xi^2}}{\xi[1 - \xi + \sqrt{1 + 2\xi - 3\xi^2}]} \qquad (11.10\text{-}12)$$

$$\frac{2}{3} \leqslant \xi \leqslant 1$$

Заменив в уравнении (11.10-12) ξ на ξ_c, можно получить аналогичное выражение для $t(\xi_c)$. Минимальное время пребывания t_0 при $\xi = {}^2/_3$ равно:

$$t_0 = \frac{3l}{2V_b(1 + Q_p/Q_d)\sin\theta\cos\theta} = \frac{3Z}{2V_{bz}(1 + Q_p/Q_d)} \qquad (11.10\text{-}13)$$

где Z — длина развертки спирали винтового канала; V_{bz} — компонента относительной скорости движения стенки корпуса, направленная вдоль оси винтового канала.

На рис. 11.24 показана зависимость относительного времени пребывания от величины ξ. Видно, что на большей части длины экструзионного канала время пребывания близко к минимальному значению, и только вблизи стенки корпуса и у дна канала времена пребывания резко возрастают. Значение этого факта можно оценить, лишь рассчитав функцию распределения времен пребывания и определив долю объемного расхода на определенном участке экструзионного канала в течение времени, превышающего заданное время t. Это легко сделать с помощью приведенного выше метода расчета профиля скоростей [42].

Доля объемного расхода в верхней части канала на участке между ξ и $\xi + d\xi$, соответствующая временам пребывания t и $t + dt$, определяется из выражения

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{V_{bz}WH}{Q} u_z(\xi)\, d\xi = \frac{V_{bz}WH}{Q}\left[\xi + 3\xi(1-\xi)\frac{Q_p}{Q_d}\right] d\xi \qquad (11.10\text{-}14)$$

Соответствующая доля расхода на участке между ξ_c и $\xi_c - d\xi_c$ в нижней части канала также характеризуется временами пребывания t и $t + dt$:

$$\frac{dQ_c}{Q} = \frac{V_{bz}WH}{Q} u_z(\xi_c)\,|d\xi_c| = \frac{V_{bz}WH}{Q}\left[\xi_c + 3\xi_c(1-\xi_c)\frac{Q_p}{Q_d}\right]|d\xi_c| \qquad (11.10\text{-}15)$$

Суммарная доля объемного расхода, соответствующая временам пребывания t и $t + dt$, определяется суммой выражений (11.10-14) и (11.10-15). Одновременно это и есть определение функции распределения времен пребывания $f(t)\,dt$:

$$f(t)\,dt = (dQ + dQ_c)/Q \qquad (11.10\text{-}16)$$

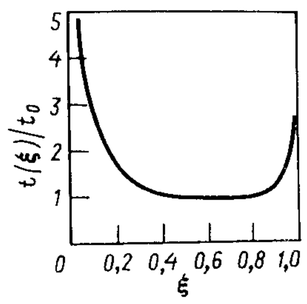


Рис. 11.24. Зависимость относительного времени пребывания частицы жидкости в канале от координаты ξ.

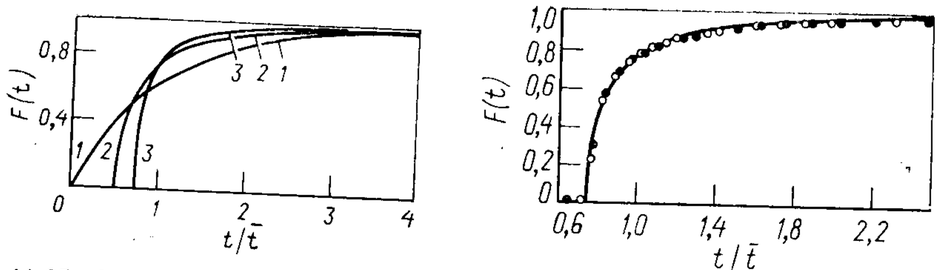


Рис. 11.25. Функции распределения времен пребывания $F(t)$ в зависимости от приведенного времени $t/\bar{t}$ для течения в трубе (*1*), в экструдере (*2*) и в сосуде с непрерывным перемешиванием (*3*).

Рис. 11.26. Экспериментальная проверка вида функции РВП в экструдере методом радиоактивного трассера (диаметр червяка 44,2 мм; отношение длины червяка к его диаметру $L/D = 24:1$; экструдируемый материал — жидкая полиэфирная смола; в качестве трассера использован радиоактивный диоксид марганца; ●, ○ — экспериментальные данные, кривая — теоретическое распределение времен пребывания).

Подставив (11.10-14) и (11.10-15) в уравнение (11.10-16) и используя соотношение между $d\xi$ и $d\xi_c$ (11.10-7), получим:

$$d\xi_c = \frac{1 - 3\xi - \sqrt{1 + 2\xi - 3\xi^2}}{2\sqrt{1 + 2\xi - 3\xi^2}}\, d\xi \qquad (11.10\text{-}17)$$

Учитывая, что $|d\xi_c| = -d\xi_c$, получим:

$$f(t)\, dt = \frac{3\xi\left(1 - \xi + \sqrt{1 + 2\xi - 3\xi^2}\right)}{\sqrt{1 + 2\xi - 3\xi^2}}\, d\xi \qquad (11.10\text{-}18)$$

Из уравнения (11.9-12), устанавливающего однозначную связь между ξ и t, легко рассчитать функцию РВП $f(t)\, dt$. Функция РВП зависит только от одной безразмерной величины $l/[3V_b(1 + Q_p/Q_d)\sin\theta\cos\theta]$, представляющей собой простой сомножитель, не влияющий на форму распределения. Из выражений (11.9-16) и (11.9-12) можно рассчитать среднее время пребывания $\bar{t}$:

$$\bar{t} = \int_{t_0}^{\infty} tf(t)\, dt = 4t_0/3 \qquad (11.10\text{-}19)$$

Здесь t_0 определяется из (11.10-13).

Приняв, что доля объемного расхода на участке между $\xi = {}^2/_3$ и ξ характеризуется временем пребывания меньше t и интегрируя (11.10-18), получим кумулятивную функцию РВП $F(t)$.

$$F(t) = F(\xi) = \frac{1}{2}\left[3\xi^2 - 1 + (\xi - 1)\sqrt{1 + 2\xi - 3\xi^2}\right] \qquad (11.10\text{-}20)$$

Функцию $F(t)$ можно также рассчитать, используя уравнения (11.10-20) и (11.10-12).

На рис. 11.25 приведены кривые зависимости функций РВП $F(t)$ от приведенного времени $t/\bar{t}$ для трех вариантов течения: ньютоновского ламинарного течения в трубе, течения в червячном экструдере и в сосуде с мешалкой. Функция РВП в червячном экструдере имеет довольно малую ширину, такую же, как и при пробковом течении. Только 5 % объемного расхода задерживается в экструдере в течение времени, вдвое превышающего среднее время пребывания.

Вульф и Уайт [43] с помощью радиоактивного трассера провели экспериментальную проверку расчетных значений функции РВП. Рис. 11.26 иллюстрирует прекрасное соответствие полученных авторами экспериментальных результатов с теорией. В работах [44, 45] был сделан подобный расчет функций РВП для экструзии неньютоновской степенной жидкости.

Функция распределения деформаций

С помощью выражений (11.10-1) и (11.10-3) для профиля скоростей можно рассчитать компоненты скорости деформации $\dot{\gamma}_{yx}(\xi)$ и $\dot{\gamma}_{yz}(\xi)$.

$$\dot{\gamma}_{yx}(\xi) = \frac{V_{bx}}{H}\frac{du_x}{d\xi} = \frac{2V_b\sin\theta}{H}(1 - 3\xi) \qquad (11.10\text{-}21)$$

$$\dot{\gamma}_{yz}(\xi) = \frac{V_{bz}}{H}\frac{du_z}{d\xi} = \frac{V_b\cos\theta}{H}\left[1 + 3(1 - 2\xi)\frac{Q_p}{Q_d}\right] \qquad (11.10\text{-}22)$$

Согласно нашей модели это единственные не равные нулю компоненты тензора скоростей деформаций. Поэтому величину интенсивности тензора скоростей деформаций [ср. уравнения (5.1-29) и (6.5-1)] можно выразить следующим образом:

$$\dot{\gamma}(\xi) = \left(\dot{\gamma}_{yx}^2 + \dot{\gamma}_{yz}^2\right)^{1/2} = (V_b/H)\, R(\xi,\ \theta,\ Q_p/Q_d) \qquad (11.10\text{-}23)$$

где

$$R(\xi,\ \theta,\ Q_p/Q_d) = \{4(1 - 3\xi)^2\sin^2\theta + [1 + 3(1 - 2\xi)(Q_p/Q_d)]\cos^2\theta\}^{1/2} \qquad (11.10\text{-}24)$$

Заменив величину ξ на ξ_c в (11.10-23) и (11.10-24), получим соответствующие выражения для $\dot{\gamma}(\xi_c)$. Положениям ξ и ξ_c соответствуют различные направления сдвига частицы жидкости. Это затрудняет расчет суммарной деформации частицы жидкости, циркулирующей между положениями ξ и ξ_c, поскольку в зависимости от фактического значения ξ и характера движения жидкости в пространстве между сердечником червяка и стенкой цилиндра может происходить частичное разделение смеси. Точное решение задачи требует определения траектории движения частицы в трехмерном пространстве и соотнесения увеличения площади поверхности раздела с инвариантами тензора деформации. Однако в качестве первого приближения можно допустить, что общая деформация равна сумме деформаций, накопленных в верхней и нижней частях канала, т. е. суммарная деформация, накопленная частицей жидкости за период времени t, равна:

$$\gamma(\xi) = \dot{\gamma}(\xi)\, t_f(\xi)\, t(\xi) + \dot{\gamma}(\xi_c)[1 - t_f(\xi)]\, t(\xi) \qquad (11.10\text{-}25)$$

Подставив (11.10-12) и (11.10-23) в (11.10-25), получим:

$$\gamma(\xi) = \frac{l}{3H}\frac{1}{1 + Q_p/Q_d}\left[E_1\left(\xi,\ \theta,\ \frac{Q_p}{Q_d}\right) + E_2\left(\xi,\ \theta,\ \frac{Q_p}{Q_d}\right)\right] \qquad (11.10\text{-}26)$$

где

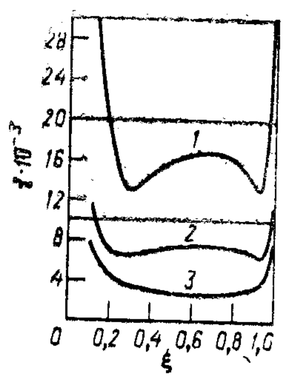
$$E_1\left(\xi,\ \theta,\ \frac{Q_p}{Q_d}\right)=\frac{2}{\cos\theta}\,\frac{t_f(\xi)\,[(1-3\xi)^2+1/4\,\mathrm{ctg}^2\,\theta\,(1+3Q_p/Q_d-6\xi Q_p/Q_d)^2]^{1/2}}{\xi_c\,(1-\xi_c)+[t_f(\xi)]\,(\xi-\xi_c)\,(1-\xi-\xi_c)} \tag{11.10-27}$$

$$E_2\left(\xi,\ \theta,\ \frac{Q_p}{Q_d}\right)=$$

$$=\frac{1}{\sin\theta}\,\frac{[1-t_f(\xi)]\,[4\,(1-3\xi_c)^2\,\mathrm{tg}^2\,\theta+(1+3Q_p/Q_d-6\xi_c Q_p/Q_d)^2]^{1,2}}{\xi_c\,(1-\xi_c)+[t_f(\xi)]\,(\xi-\xi_c)\,(1-\xi-\xi_c)} \tag{11.10-28}$$

Доля времени $t_f(\xi)$ как функция ξ и ξ_c определяется из (11.10-8), а соотношение между ξ и ξ_c задается уравнением (11.10-6). Поэтому с учетом сделанного выше допущения можно без труда рассчитать суммарную деформацию как функцию ξ. На рис. 11.27 представлено распределение суммарной деформации в зависимости от величины ξ для различных значений Q_p/Q_d. Интересно отметить, что для чисто вынужденного течения минимальная величина деформации достигается, как и следовало ожидать, при $\xi = 23$. Но при наличии противодавления ($Q_p/Q_d < 0$) минимум деформации может быть в любом другом месте. Так же, как время пребывания, суммарная деформация довольно равномерно распределена почти по всему сечению канала экструдера.

Аналогично тому, как это показано для функции РВП, можно рассчитать функцию распределения деформаций. Для чисто вынужденного течения, когда минимум деформации соответствует $\xi = {}^2/_3$, распределение деформаций определяется уравнением (11.10-20). При этом величина ξ однозначно связана с γ выражением (11.10-26). Однако для более общего случая доля объемного расхода между $\xi = {}^2/_3$ и ξ не равна той доле объемного расхода, которая характеризуется суммарной деформацией, меньшей или равной γ, как видно из рис. 11.27.



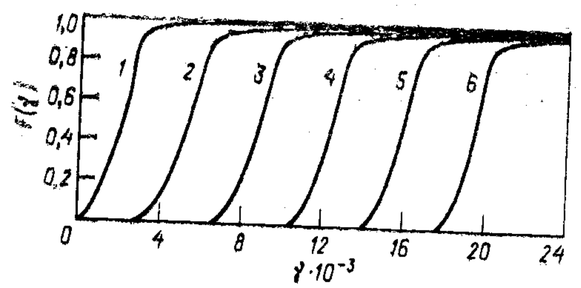


Рис. 11.27. Зависимость суммарной деформации сдвига от положения частиц ξ в канале экструдера (общая длина канала 2540 мм, глубина нарезки червяка 5,08 мм, угол подъема винтового канала червяка 20 °). Значение Q_p/Q_d:
1 — 0; *2* — —0,5; *3* — —0,75.

Рис. 11.28. Зависимость распределения деформаций в расплаве полимера от частоты вращения червяка [диаметр червяка 152,4 мм; $L/D = 20{,}1$; объемный расход (постоянный) 200 кг/ч; червяк прямоугольного сечения с постоянной глубиной канала $h = 15{,}24$ мм]:
1 — 20 об/мин; *2* — 40; *3* — 60; *4* — 80; *5* — 100; *6* — 120 об/мин.

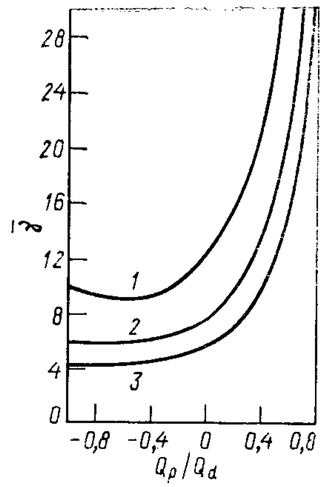


Рис. 11.29. Зависимость средней деформации сдвига $\bar{\gamma}$ от относительного расхода Q_p/Q_d при различной глубине канала червяка и $l/H = 1$ (при $Q_p/Q_d = -1$ величина γ стремится к бесконечности; выход закрыт). Значение θ:
1 — 10°; *2* — 17,6°; *3* — 30°.

В первую очередь устанавливают место, где величина γ минимальна, затем интегрируют (11.10-14) и (11.10-15) в соответствующих пределах.

Лидором и Тадмором [12] описан другой подход к оценке распределения деформаций, основанный на определении изменений во времени положения частиц жидкости в канале, разделенном на мелкие участки. Этот метод пригоден также для анализа пластицирующего экструдера. Результаты таких расчетов приведены на рис. 11.28. При больших скоростях вращения червяка происходит быстрое плавление полимера, и распределение деформаций оказывается подобным тому, какое наблюдается в экструзионном насосе. Увеличение скорости вращения червяка при постоянном объемном расходе приводит к увеличению противодавления. При этом происходит заметный сдвиг функции распределения деформаций в область более высоких значений деформации. И снова мы видим, что распределение деформаций в червячном экструдере довольно узкое. Следовательно, среднее значение деформации $\bar{\gamma}$ [46] * может служить критерием смесительного воздействия. Средняя деформация пропорциональна величинам l/H, Q_p/Q_d и θ. Рис. 11.29 иллюстрирует зависимость $\bar{\gamma}$ от угла винтовой нарезки червяка при различных значениях Q_p/Q_d. Пропорциональность средней деформации величине l/H установлена экспериментально, как было показано нами ранее при рассмотрении ФРД для случая течения между параллельными пластинами. Точно так же экспериментально было установлено, что средняя деформация возрастает при увеличении противодавления. Аналогичным образом установлены предельные значения угла нарезки червяка.

Задачи

11.1. **Перерабатывающее оборудование, используемое для смешения.** Хорошее экстенсивное смешение может быть достигнуто за счет увеличения площади поверхности раздела и распределения элементов поверхности раздела внутри системы, а диспергирующее (или интенсивное) смешение требует наличия высоких напряжений сдвига. В соответствии с этим охарактеризуйте следующее перерабатывающее оборудование: вальцы, смеситель Бенбери, одночервячный экструдер с зацепляющимися червяками, вращающимися в противоположные стороны.

11.2. **Смеситель с коаксиальными цилиндрами.** В смеситель с коаксиальными цилиндрами ($\beta = 1{,}2$), показанный на рис. 11.3, *б*, поместили смесь двух вязких

* В работе [46] средняя деформация названа средневзвешенной суммарной деформацией.

жидкостей с одинаковыми реологическими свойствами ($n = 0{,}5$). Проведено два эксперимента: 1) внешний цилиндр вращается по часовой стрелке в течение 1 мин со скоростью 10 об/мин; 2) внешний цилиндр вращается попеременно то по часовой стрелке, то против часовой стрелки в течение 15 с в каждом направлении со скоростью 20 об/мин. Общее время вращения составляет 2 мин. В каком случае достигается лучшее смешение?

11.3. **Функция распределения деформаций при течении между параллельными пластинами при наложении перепада давления на вынужденное течение.** Выведите выражение для функции распределения деформаций $F(\gamma)$ и для среднего значения деформации $\bar{\gamma}$ для случая течения между параллельными пластинами при наложении перепада давления на вынужденное течение. Предполагается, что имеет место изотермическое ламинарное течение ньютоновской жидкости.

Докажите, что если $q_p/q_d = 1/3$, то $F(\gamma)$ превращается в ФРД для течения под давлением между параллельными пластинами (см. табл. 11.1).

11.4. **Функция распределения деформаций степенной жидкости при течении под давлением между параллельными пластинами.** Рассмотрите две параллельные пластины бесконечной ширины (длина зазора L, высота H). В направлении x непрерывно подается расплав полимера. Течение изотермическое, установившееся, полностью развившееся. Покажите, что:

а) $F(\xi)$ определяется из выражения

$$F(\xi) = \frac{2+s}{1+s}\left(1 - \frac{1}{2+s}\xi^{1+s}\right)\xi \qquad 0 \leqslant \xi \leqslant 1$$

где $\xi = 2y/H$ (начало координат помещено в центр зазора между пластинами);

б) суммарная деформация связана с величиной ξ следующим образом:

$$\gamma(\xi) = 2(1+s)\frac{L}{H}\frac{\xi^s}{1-\xi^{1+s}} \qquad 0 \leqslant \xi \leqslant 1$$

в) средняя деформация $\bar{\gamma}$ равна:

$$\bar{\gamma} = \int_0^1 \gamma(\xi)\, f(\xi)\, d\xi = 2\frac{2+s}{1+s}\frac{L}{H}$$

г) среднюю деформацию можно также рассчитать из соотношения

$$\bar{\gamma} = \bar{t}\int_0^1 \dot{\gamma}(\xi)\, d\xi$$

Докажите, что в случае ньютоновской жидкости ФРД принимает вид, показанный в табл. 11.1. (Обратите внимание на различия в определении величины ξ здесь и в табл. 11.1).

11.5. **Когезионные силы при диспергирующем смешении.** Оцените когезионные силы, удерживающие вместе частицы технического углерода, основываясь на следующих данных. В идеализированном смесителе закрытого типа, показанном на рис. 11.20, *а*, разрушение агломератов технического углерода достигается при скорости $V_0 = 25$ см/с. В качестве носителя использован ПЭНП при 150 °С. Высота зазора $h = 0{,}1$ см, $H = 1$ см, длина зазора $l = 0{,}5$ см, а $L = 10$ см. Диаметр частиц 5 мкм. Вязкость постоянная и равна 310 Па·с.

11.6. **Вальцы как диспергирующий смеситель.** Для диспергирования агломератов технического углерода в ПЭНП использовали лабораторные вальцы с валками и диаметром 127 мм и минимальным зазором между валками 1,27 мм. Рассчитайте скорость валков, при которой за один проход через зазор разрушается 5 % частиц. За критическую величину напряжения сдвига, необходимую для разрушения частиц, примите величину когезионных сил, рассчитанную в предыдущей задаче. Количество полимера на валках на 50 % превышает минимально допустимое. Вязкость расплава та же, что в Задаче 11.5.

11.7. **Деформация сферической частицы при различных типах течения.** Сферическая частица жидкости радиусом 12,7 мм помещена в жидкую среду с идентичными физическими свойствами. Изобразите форму частицы: а) через одну и через две

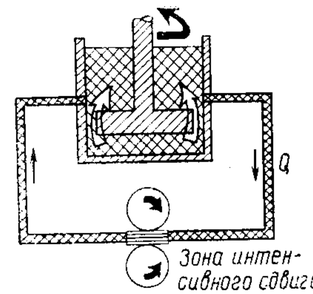


Рис. 11.30. Схема смесителя закрытого типа для интенсивного смешения.

секунды установившегося сдвигового течения при скорости сдвига $\dot{\gamma} = 2$ с$^{-1}$; б) через одну и через две секунды установившегося течения при растяжении со скоростью $\dot{\varepsilon}_{pl} = 1$ с$^{-1}$; в) через одну секунду сдвигового течения при $\dot{\gamma} = 2$ с$^{-1}$ в направлении, перпендикулярном начальному.

В каждом случае можно рассчитать отношение площади поверхности деформированной частицы к начальной площади. Что представляет собой это отношение?

11.8. **Скорость смешивания в смесителях для интенсивного (диспергирующего) смешения.** Смеситель закрытого типа для интенсивного смешения имеет две зоны смешения — зону интенсивного сдвига у гребня ротора и остальную часть объема смесителя, где должно происходить эффективное перемешивание компонентов. Схема такого смесителя представлена на рис. 11.30.

Используя приведенный в разд. 11.9 анализ течения в идеализированном смесителе закрытого типа, покажите, что объемный расход в зазоре смесителя равен:

$$Q = hV_0W(1+K)/2$$

где W — характеристическая ширина.

Покажите, что объемная доля расплава, прошедшего за время t через зону интенсивного сдвига, равна:

$$G = 1 - e^{-t/\bar{t}}; \qquad \bar{t} = V/Q$$

где $\bar{t}$ — среднее время пребывания полимера в резервуаре смесителя между последовательными проходами через зону сдвига.

Какое время смешения необходимо для того, чтобы через зону интенсивного сдвига прошло 90 и 99 % полимера?

Как изменится уровень напряжений сдвига и время смешения, если величину зазора уменьшить вдвое?

11.9. **Смешение в одночервячных экструдерах.** Расплав полимера (ньютоновская жидкость) с вязкостью 620 Па·с и плотностью 0,63 г/см^3 перерабатывают на одночервячном экструдере. Диаметр червяка 63,5 мм; $L/D = 24:1$; в сечении червяк имеет форму прямоугольника; глубина нарезки червяка постоянная, равная 10,16 мм; ширина винтовой нарезки 6,35 мм; зазор между гребнем нарезки червяка и стенкой цилиндра пренебрежимо мал. Производительность экструдера 72 кг/ч; частота вращения червяка 100 об/мин. Рассчитайте среднее значение деформации сдвига в полимере.

11.10. **Конструкция «модифицированного» экструдера для ПЭНП.** Хансон * исследовал влияние продолжительности сдвига на реологические и физические свойства ПЭНП. Он наблюдал некоторые (обратимые) изменения этих свойств, связанные с «распутыванием» молекулярных цепей. Изменение реологических свойств, в частности, выразилось в увеличении способности к вытяжке, что позволило получать более тонкие пленки при больших скоростях. Изменение реологических свойств часто сопровождается также улучшением оптических свойств. Причем такое улучшение свойств зависит от суммарной деформации. Требуемый уровень деформации составляет примерно 10 000 единиц сдвига. Было также обнаружено, что если подвергнуть такой обработке ПЭНП еще в реакторе и затем гранулировать полимер, то улучшенные свойства сохраняются при ориентировании полиэтиленовой пленки методом раздува на выдувных агрегатах.

Спроектируйте экструдер с червяком, который имеет постоянную глубину канала, предназначенный для гранулирования ПЭНП с производительностью 10 000 кг/ч. Давление в головке гранулятора примите равным $6{,}2 \cdot 10^6$ Па, вязкость расплава $2 \cdot 10^7$ Па·с, плотность 0,68 г/см^3.

При очень высокой скорости сдвига количество тепла, выделяемого за счет вязкой диссипации, может превысить количество отводимого тепла, что может привести к значительному перегреву полимера.

* *D. E. Hanson*, «Shear Modification of Polythene», Polym. Eng. Sci., **9**, 405—414 (1969).

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. H. H. Valentin*, «Mixing of Powders and Particulate Solids», Chem. Process Eng., 181—187 (April 1965).
2. *C. W. Clump*, «Mixing of Powders», in Mixing — Theory and Practice, Vol. II, V. H. Uhl and J. B. Gray, eds., Academic Press, New York, 1967, Chapter 10.
3. *C. L. Tucker and N. P. Suh*, «Electrostatic Powder Mixing», Polym. Eng. Sci., **16**, 657—663 (1967). C. A. Rotz and N. P. Suh, «New Techniques for Mixing Viscous Reacting Liquids. Part II. Electrical-Mechanical Hybrid Mixer», ibid., **16** 672—678 (1976).
4. *H. F. Irving and R. L. Saxton*, «Mixing of High Viscosity Materials», in Mixing — Theory and Practice, Vol. II, V. W. Uhl and J. B. Gray, eds., Academic Press, New York, 1967, Chapter 8.
5. *Д. М. Мак-Келви*, Переработка полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1965, гл. 9.
6. *Д. Т. Берген*, «Смешение и диспергирование», в кн.: Переработка термопластичных материалов, под ред. Э. Бернхардта, пер. с англ., Госхимиздат, М., 1962, гл. VII.
7. *N. R. Schott, B. Weinstein, and D. LaBombard*, «Motionless Mixers in Plastics Processing», Chem. Eng. Prog., **71**, 54—58 (1975).
8. *L. Erwin*, «New Fundamental Considerations on Mixing in Laminar Flow», 36th Annual Technical Conference, Soc. of Plastics Eng., Washington, D. C., 1978, p. 488.
9. *J. T. Bergen, G. W. Carrier, and J. A. Krumhansl*, «Criteria for Mixing and the Mixing Process», Paper 97, presented at the 14th National Technical Conference, Society of Plastics Engineers, Detroit, January 1958, p. 987.
10. *C. J. Shearer*, «Mixing of Highly Viscous Liquids: Flow Geometries for Streamline Subdivision and Redistribution,» Chem. Eng. Sci., **28**, 1091—1098 (1973).
11. *J. M. Dealy*, «Extensional Flow of Non-Newtonian Fluids — A Review,» Polym. Eng. Sci., **11**, 433—445 (1971).
12. *G. Lidor and Z. Tadmor*, «Theoretical Analysis of Residence Time Distribution Functions and Strain Distribution Functions in Plasticating Extruders», Polym. Eng. Sci., **16**, 450—462 (1976).
13. *D. M. Bigg and S. Middleman*, «Laminar Mixing of a Pair of Fluids in a Rectangular Cavity», Ind. Eng. Chem. Fundam., **13**, 184 (1974).
14. *F. H. Harlow and J. E. Welch*, «Numerical Calculation of Time Dependent Viscous Incompressible Flow of Fluid with Free Surface», Phys. Fluids, **8**, 2182—2189 (1965).
15. *J. H. Hildebrand and R. L. Scott*, The Solubility of Non-Electrolytes, 3rd ed., Reinhold, New York, 1950, reprinted by Dover, New York, 1964.
16. *H. Burrell and B. Immergut*, «Solubility Parameter Values», IV-341 in Polymer Hendbook, J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., Wiley-Interscience, New York, 1966.
17. *P. J. Flory*, «Thermodynamics of High Polymer Solutions», J. Chem. Phys., **10**, 51 (1942).
18. *M. L. Huggins*, «Theory of Solutions of High Polymers», J. Am. Chem. Soc., **64**, 1712 (1942).
19. *D. J. Meier*, in Block Copolymers, J. Moacanin, G. Holden, and N. W. Holden, eds., Interscience, N. Y., 1969.
20. *G. I. Taylor*, «The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid», Proc. Roy., Soc., **A138**, 41 (1932).
21. *G. I. Taylor*, «The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow», Proc. Roy. Soc., **A146**, 501—523 (1934).
22. *F. D. Rumscheidt and S. G. Mason*, «Particle Motion in Sheared Suspensions XII. Deformation and Burst of Fluid Drops in Shear and Hyperbolic Flow», J. Colloid Sci., **16**, 238—261 (1961).
23. *H. J. Karam and J. C. Bellinger*, «Deformation and Breakup of Liquid Droplets in a Simple Shear Field», Ind. Eng. Chem. Fundam., **7**, 576—581 (1968).
24. *R. W. Flumerfeld*, «Drop Breakup in Simple Shear Fields of Viscoelastic Fluids», Ind. Eng. Chem. Fundam., **11**, 312—318 (1972).
25. *B. L. Lee and J. L. White*, «Interface Deformation and its Two-Phase Stratified Flow,» Trans. Soc. Rheol., **18**, 467 (1974).

26. *G. N. Avgeropoulos, F. C. Weissert, P. H. Biddison, and G. G. A. Bahnt*, «Heterogeneous Blends of Polymers Rheology and Morphology», Rubber Chem. Technol., **49**, 93—109 (1976).
27. *J. L. White and N. Tokita*, «Instability and Failure Phenomena in Polymer Processing.» J. Appl. Polym. Sci., **12**, 1589—1600 (1968).
28. *W. R. Bolen and R. E. Colwell*, Soc. Plast. Eng. J., **14** (8), 24—28 (1958).
29. *R. B. Bird, H. R. Warner, Jr., and D. C. Evans*, «Kinetic Theory and Rheology of Dumbbell Suspension with Brownian Motion», Fortsch. Hochpolymerenforch., Springer-Verlag, Berlin, **8**, 1—90 (1971).
30. *Z. Tadmor*, «Forces in Dispersive Mixing», Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**, 346—348 (1976).
31. *W. K. Maddern*, «Centrifugal Impact Mixing», in The Encyclopedia of Plastics Equipment, H. R. Simonds, ed., Reinhold, New York, 1969.
32. *R. E. Gaskell*, «The Calendering of Plastic Materials», J. Appl. Mech., **17**, 334—336 (1950).
33. *J. T. Bergen and G. W. Scott*, «Pressure Distribution in the Calendering of Elastic Materials», J. Appl. Mech., **18**, 101—106 (1951).
34. *J. L. White*, «Elastomer Rheology and Processing», Rubber Chem. Technol., 257—338 (1969).
35. *N. Tokita and J. L. White*, «Milling Behavior of Gum Elastomers», J.Appl. Polym. Sci., **10**, 1011—1026 (1966).
36. *G. Meyuhas and Z. Tadmor*, «The Effect of Operating Conditions on Product Properties in Banbury Mixers», Handasah and Adrichalut (Hebrew), 1970; also, G. Meyuhas, M. S. thesis, Department of Chemical Engineering, Technion—Israel Institute of Technology, Haife, 1970.
37. *G. E. P. Box and J. S. Hunter*, «Multifactor Experimental Design for Exploring Response Surfaces», Ann. Math. Statist., **28**, 195 (1957).
38. *P. Hold and C. Y. Cheng*, «Analytical Investigation on the Performance of the Banbury Mixer», Farrell Co. Report 71RP-445 (1972).
39. *K. Strauss and K. B. Datta*, «Slow Flow of Viscoelastic Fluids Through a Contraction», Rheolog. Acta, **15**, 403—410 (1976).
40. *O. R. Burggaf*, «Analytical and Numerical Studies of the Structure of Steady Separated Flows», J. Fluid Mech., **24**, 113—151 (1966).
41. *D. Greenspar, P. C. Jain, R. Manolar, B. Noble, and A. Sakurai*, «Numerical Studies of the Navier-Stokes Equation», M. R. C., TR., No. 482, University of Wisconsin, May 1969.
42. *G. Pinto and Z. Tadmor*, «Mixing and Residence Time Distribution in Melt Extruders», Polym. Eng. Sci., **10**, 279—288 (1970).
43. *D. Wolf and D. H. White*,«Experimental Study of the Residence Time Distribution in Plasticating Screw Extruders», Am. Inst.Chem. Eng. J., **22**, 122—131 (1976).
44. *M. Hirshberger*, «Two-Dimensional Non-Newtonian Flow in Rectangular Channels», M. S. Thesis, Department of Chemical Engineering, Technion — Israel Institute of Technology, Haifa, 1972.
45. *D. Bigg and S. Middleman*, «Mixing in Screw Extruders: A Model for Residence Time Distribution and Strain», Ind. Eng. Chem. Fundam., **13**, 66 (1974).
46. *Z. Tadmor and I. Klein*, Engineering Principles of Plasticating Extrusion, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.

Глава 12

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПО ЭЛЕМЕНТАРНЫМ СТАДИЯМ

Анализируя процессы переработки полимеров по элементарным стадиям, следует обратить основное внимание на главные принципы и механизмы каждой отдельной стадии. Поняв эти принципы и выведя определяющие уравнения, можно логически анализировать и моделировать процессы, происходящие в реальных машинах.

Первый этап моделирования сложного процесса заключается в расчленении его на подсистемы (см. разд. 5.2). При исследовании полученных подсистем следует использовать концепцию элементарных стадий. Покажем это на примере анализа одночервячного экструдера, выбранного потому, что экструдеры занимают доминирующее положение в промышленности переработки пластмасс и, кроме того, в них реализуются все элементарные стадии, присущие процессам переработки.

Использование концепции «элементарных стадий» полезно не только для исследования и лучшего понимания процессов, происходящих в существующих машинах, но также и при разработке новых машин. В качестве примера можно привести логический переход от модели параллельных пластин к червячному экструдеру (см. гл. 10). В данной главе это исследование продолжено, а также изложены принципы, использованные для создания новой машины — многодискового экструдера.

12.1. Процесс одночервячной экструзии

Червячные экструдеры, питание которых осуществляется расплавом полимеров, широко используются в промышленности переработки пластмасс, например при компаундировании и грануляции ПЭНП и ПС. В этих экструдерах происходит многократное повторение элементарных процессов сжатия и смешения с последующим формованием при продавливании через головку. Процесс пластицирующей экструзии будет рассмотрен в разд. 12.2.

Моделирование экструзии расплава

При обычном моделировании экструдера (рис. 12.1) после выявления и моделирования подсистем в виде уравнений, полученных на основе анализа массопереноса, определяют условия, связывающие подсистемы в технологический процесс. Для процесса экструзии расплава подсистемами являются: а) течение расплава под действием сил тяжести (гравитационных сил) в питающем трубо-

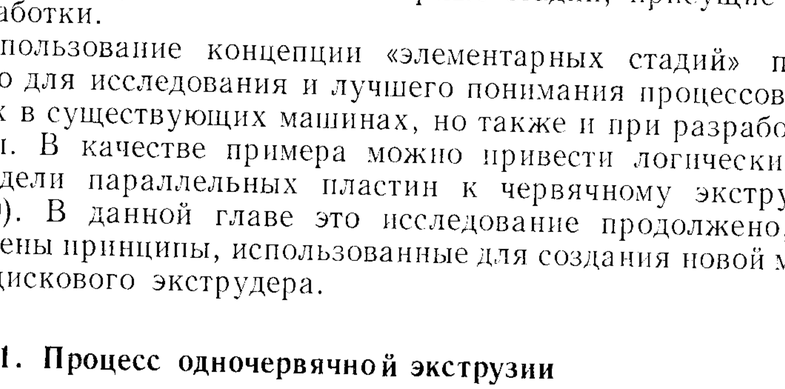


Рис. 12.1. Схема одночервячного экструдера для переработки расплава: *1* — загрузочный бункер; *2* — гранулирующая головка.

проводе; б) создание давления, генерируемого вынужденным течением, и ламинарное смешение в канале червяка; в) течение под действием давления через головку экструдера. Некоторые из этих подсистем должны быть в дальнейшем разделены на дополнительные подсистемы. Канал червяка состоит из зон с постоянной и переменной глубиной винтовой нарезки; головка состоит из комбинации каналов, решетки, пакета сеток, входовой зоны и собственно головки. Подсистемы в данном случае расположены последовательно, поэтому для установившегося режима работы при атмосферном давлении на входе и выходе можно считать, что массовый расход в каждой из подсистем G_i одинаков

$$G_i = G_0 \tag{12.1-1а}$$

и суммарное изменение давления в процессе равно нулю:

$$\sum_i \Delta P_i = 0 \tag{12.1-1б}$$

Это означает, что возрастание давления в экструдере равно снижению давления в головке. Однако изменения массового расхода и давления представляют интерес не только как параметры процесса. С величиной генерируемого давления связаны также изменения температуры и мощности, потребляемой червяком экструдера. Наконец, мы заинтересованы в увеличении степени смешения, которая характеризуется функциями ФРД и ФРВ, или, другими словами, интерес представляют средняя деформация сдвига и среднее время пребывания материала в экструдере. Математические модели подсистем позволяют определить связь между основными интересующими нас технологическими параметрами (т. е. объемным расходом, распределением давлений и температуры, потребляемой мощностью, средней деформацией сдвига и временем пребывания) и всеми влияющими на процесс геометрическими (т. е. конструктивными) параметрами, реологическими и теплофизическими свойствами расплава, а также регулируемыми параметрами процесса (т. е. частотой вращения червяка, температурой червяка, цилиндра, головки). Эти зависимости можно использовать как при проектировании новых машин, так и для анализа работы существующих. В дополнение к основным регулируемым параметрам желательно исследовать и другие, такие, как изменение температуры в головке, изменение объемного расхода, однородность экструдата, разбухание и стабильность формы экструдата и параметрическую чувствительность процесса. В гл. 13, посвященной формованию методом экструзии, рассматриваются некоторые из этих параметров.

Изотермическая модель экструзии ньютоновской жидкости для червяка с постоянной глубиной канала

Течение на входе в экструдер представляет собой обычное течение под действием гравитации через цилиндрическую трубу. При таком медленном течении скорость сдвига очень мала и предположение о изотермическом ньютоновском течении справедливо. Для

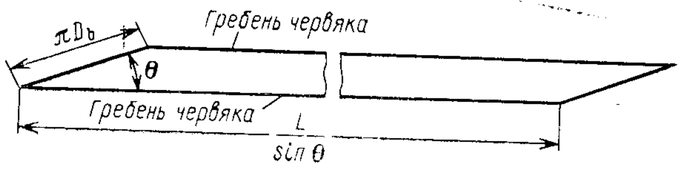


Рис. 12.2. Вид в плане развертки винтового канала червяка [концы канала «срезаны» под углом к его оси; отношение длины косых концов к длине развертки канала равно $\pi \sin\theta \cos\theta/(L/D)$].

входного канала круглого сечения объемный расход описывается уравнением Хагена—Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi (\mathscr{P}_0 - \mathscr{P}_L)^4 R^4}{8\mu L_0} \qquad (12.1\text{-}2)$$

где $\mathscr{P} = P + \rho g z$; z — расстояние по вертикали в загрузочном трубопроводе высотой L_0.

Вынужденное течение, генерирующее давление, и ламинарное смешение в мелких винтовых каналах рассматривались в разд. 10.3 и 11.9. Уравнение (10.3-32), выведенное для изотермического течения несжимаемой ньютоновской жидкости, может быть записано в виде:

$$Q_s = \frac{1}{2}\pi N D_b \cos\theta_b W (H - \delta_f) F_d - \frac{W H^3}{12\mu}\frac{\Delta P_s}{L}\sin\bar{\theta}(1 + f_L) F_p \qquad (12.1\text{-}3)$$

f_L определяется выражением (10.3-33), а геометрические параметры представлены на рис. 10.12; Q_s — объемный расход; L — длина червяка вдоль оси; ΔP_s — возрастание давления по длине червяка.

В случае червяка конечной длины принимаются упрощающие допущения, использованные при выводе уравнения (10.3-33). Кроме того, не учитывается, что концы выпрямленного винтового канала (рис. 12.2) срезаны под углом к его оси, а также игнорируются эффекты входа и выхода [1].

Уравнение (12.1-3) можно представить графически в виде зависимости объемного расхода Q_s от перепада давления ΔP_s. Такие графики, называемые характеристиками червяка, представлены на рис. 12.3. Точка пересечения с осью ординат определяет величину расхода вынужденного течения, а точка пересечения с осью абсцисс — величину максимального давления при закрытом выходе. В случае изотермической экструзии ньютоновской жидкости при отсутствии утечки характеристики червяка представляют собой прямые линии с отрицательным наклоном: $-(WH^3/12\mu)(\sin\bar{\theta}/L) F_p$. Рис. 12.3 иллюстрирует влияние на характеристики червяка двух важнейших факторов: частоты вращения червяка, или окружной скорости чер-

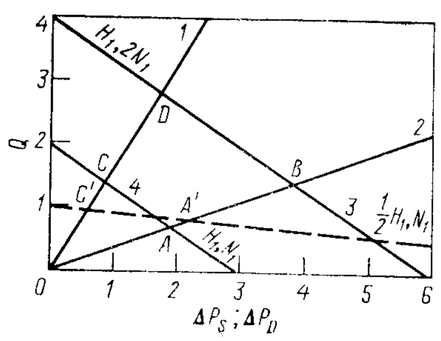


Рис. 12.3. Характеристики червяка (*3* и *4*) и головки (*1* и *2*) для изотермического течения ньютоновских жидкостей:

1 — головка с низким сопротивлением; *2* — головка с высоким сопротивлением; *3* — характеристики червяка при скорости вращения $2N$; *4* — характеристики червяка при скорости вращения N.

вяка, и глубины канала. При изменении первой величины характеристика червяка просто сдвигается, в то время как изменение второй величины влияет на максимальный расход и на угол наклона характеристики. Основное уравнение, описывающее изотермическое течение несжимаемой ньютоновской жидкости под действием давления в головке, может быть записано следующим образом:

$$Q_d = (K/\mu)\,\Delta P_D \qquad (12.1\text{-}4)$$

Здесь K — константа головки, или пропускная способность, определяемая конструкцией и размерами головки. Для головок относительно простой конструкции K может быть рассчитана, но для более сложных головок ее следует определять экспериментально. Индекс D относится к головке, а ΔP_D представляет собой перепад давления в головке.

Рассмотрим подсистему, связанную уравнениями (12.1-1а) и (12.1-1б). С учетом изотермичности течения и несжимаемости жидкости первое уравнение означает, что $Q_s = Q_d$, а второе — что $\Delta P_s = \Delta P_D$. Таким образом, уравнение (12.1-4) также может быть представлено графически в виде двух прямых — характеристик головки. Одна из них относится к головке с высоким сопротивлением течению (малое K), а другая — к головке с низким сопротивлением течению (большое K). Точки пересечения характеристик червяка и головки являются рабочими точками (т. е. они характеризуют объемный расход и потери давления в головке для данного экструдера и головок, работающих при определенной частоте вращения червяка N, перекачивающего «ньютоновскую жидкость» определенной вязкости). Аналитически рабочую точку можно рассчитать, решая совместно уравнения (12.1-3) и (12-1-4), где $\Delta P = \Delta P_s = \Delta P_D$:

$$Q = \frac{\frac{1}{2}\pi N D_b \cos\theta_b W (H - \delta_f) F_d}{1 + [WH^3 \sin\bar{\theta}(1 + f_L) F_p]/(12\mu L K)} \qquad (12.1\text{-}5)$$

$$\Delta P = \frac{\frac{1}{2}\mu\pi N D_b \cos\theta_b W (H - \delta_f) F_d}{K + [WH^3 \sin\bar{\theta}(1 + f_L) F_p]/(12L)} \qquad (12.1\text{-}6)$$

Для рассматриваемого простого случая уравнения (12.1-5) и (12.1-6) образуют главную часть модели процесса экструзии расплава. Глубже понять процесс взаимодействия червяка и головки можно, обратившись к рис. 12.3. Точка A — рабочая точка. Она лежит на пересечении характеристики червяка (с глубиной канала H_1 при скорости вращения червяка N_1) с характеристикой головки с коэффициентом сопротивления K. Удвоение скорости вращения червяка перемещает рабочую точку вдоль характеристики головки в точку B. При этом объемный расход и давление в головке (которое для входа и выхода в атмосферу равно ΔP_s или ΔP_D) удваиваются. Этот результат — следствие принятых допущений о ньютоновском характере вязкости расплава и изотермическом течении. В случае неньютоновской жидкости и неизотермического течения увеличение производительности и давления в головке уже непропорционально уве-

личению скорости вращения червяка. Характеристика головки с малым сопротивлением аналогична характеристике головки с большим сопротивлением. Установка на экструдер регулируемого вентиля равносильна установке головки с непрерывно изменяющейся K. В этом случае характеристики головки можно представить в виде семейства линий и рабочая точка может быть смещена в любую точку характеристики червяка.

Для головки с большим сопротивлением уменьшение глубины винтового канала приводит к увеличению производительности (рабочая точка перемещается из положения A в A'), в то время как для головки с малым сопротивлением это приводит к снижению производительности (рабочая точка смещается из положения C в положение C'; см. рис. 12.3). Анализ системы экструдер — головка основан на простой модели, тем не менее он применим для качественного описания любого сочетания экструдер—головка.

Механическая энергия, затрачиваемая на экструзию полимера, подводится к червяку. Эта энергия частично расходуется на сжатие расплава, а частично рассеивается в виде тепла в соответствии с уравнением (11.2-24). Энергия, необходимая для вязкого смешения, описывается последним членом уравнения баланса совершаемой работы. В нашей упрощенной модели суммарную мощность, расходуемую на перемещение жидкости, можно представить следующим выражением:

$$P_\omega = \int_S (-[\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{\tau}]\cdot\boldsymbol{v})\, dS \qquad (12.1\text{-}7)$$

где S — площадь поверхности (цилиндра); $\boldsymbol{n}$ — нормальный, направленный наружу единичный вектор; τ — тензор напряжения на цилиндрической поверхности; $\boldsymbol{v}$ — скорость цилиндра.

Уравнение (12.1-7) для простой модели, обсуждавшейся выше, принимает вид:

$$P_\omega = -[\tau_{yz}(H)\, V_{bz} + \tau_{yx}(H)\, V_{bx}]\, ZW \qquad (12.1\text{-}8)$$

где Z — общая длина выпрямленного винтового канала; компоненты напряжения сдвига на движущейся поверхности можно получить из уравнения (10.2-16а); $\tau_{yz}(H)$ получена из уравнения (10.2-16а) заменой V_0 на V_{bz}; $\tau_{yx}(H)$ получена заменой V_0 на V_{bx} при $q = 0$, так как потока в направлении, перпендикулярном оси канала, не существует.

Подставляя эти уравнения в уравнение (12.1-8) и считая, что $q/q_d = Q/Q_d$, получим:

$$P_w = \mu \frac{\pi^2 N^2 D_b^2 W L}{\sin\bar{\theta} H}\left(4 - 3\cos^2\theta_b \frac{Q}{Q_d}\right) \qquad (12.1\text{-}9)$$

Суммарная мощность достигает максимального значения при условии закрытого выхода, т. е. при $Q = 0$, и минимальна (но не равна нулю) при открытом выходе, когда $Q = Q$. Кроме мощности, потребляемой в процессе течения в винтовом канале, необходимо учитывать мощность, затрачиваемую в зазоре между гребнем червяка и цилиндром, которая также весьма значительна [2а].

Суммарное значение диссипативных тепловыделений может быть рассчитано из уравнения (11.2-24) вычитанием из P_w мощности, затраченной на сжатие расплава $Q\Delta P$:

$$E_v = \mu \frac{\pi^2 N^2 D_b^2 W L}{\sin\theta H}\left[4 - 6\cos^2\theta_b \frac{Q}{Q_d} + 3\cos^2\theta_b \left(\frac{Q}{Q_d}\right)^2\right] \qquad (12.1\text{-}10)$$

Это выражение также может быть получено интегрированием выражения $\frac{1}{2}\mu(\dot{\gamma}:\dot{\gamma})$ [см. уравнение (5.1-38)] по объему винтового канала.

Обоснованность предположения об изотермическом характере процесса может быть проверена * расчетом адиабатического приращения температуры из уравнения (11.2-25):

$$\Delta T = \frac{1}{C_p}\frac{E_v}{\rho Q} \qquad (12.1\text{-}11)$$

Итак, оценка работы смешения получена непосредственно из результатов, представленных в разд. 11.9.

Таким образом, нами из элементарных стадий составлена «полная» модель рассматриваемого процесса. Без особых затруднений такую модель можно распространить на любой червяк, состоящий из комбинации винтовых каналов постоянной глубины и участков с коническим сердечником, используя уравнение (12.1-3) отдельно для каждой секции и рассчитывая увеличение давления вдоль червяка по (12.1-1в). Для конусных участков с коническим сердечником можно использовать поправочный коэффициент из уравнения (10.4-9). Таким образом, выражения для вынужденного потока и потока под давлением увеличиваются соответственно на $2/(1+\xi_0)$ и $2/\xi_0(1+\xi_0)$, где $\xi_0 = H_0/H_1$ (H_0 — глубина винтового канала на входе в секцию, а H_1 — на выходе); H в уравнении (12.1-3) заменяют на H_0.

Математическая модель неизотермического процесса переработки неньютоновских жидкостей

Особенности свойств неньютоновских жидкостей, к которым относятся расплавы полимеров, и неизотермические условия течения оказывают существенное влияние на характер процесса экструзии. В разд. 10.2 при рассмотрении плоскопараллельного течения проанализированы некоторые аспекты влияния этих факторов (независимо друг от друга).

Рис. 10.4, на котором представлены кривые зависимости скорости течения степенной жидкости от градиента давления (с показателем степени в качестве параметра), иллюстрирует влияние степени аномалии вязкости на объемный расход. Эти кривые являются своеобразным аналогом характеристик червяка, если пренебречь попереч-

* Если ΔT достаточно велико, то процесс не является изотермическим, но даже если ΔT мало, то локальные тепловые эффекты могут быть значительными.

ной составляющей течения. Видно, что прямые линии, характерные для ньютоновских жидкостей, заменяются S-образными кривыми. Однако течение поперек канала червяка, инициированное поперечной компонентой скорости относительного движения цилиндр — червяк, направленной поперек канала, оказывает дополнительное влияние на характеристику червяка в результате суммирования скоростей, направленных вдоль и поперек канала. Такое влияние, разумеется, отсутствует, если речь идет о течении ньютоновской жидкости, при котором циркуляционное течение поперек канала не оказывает никакого влияния на профиль скоростей определяющего производительность продольного течения. Влияние этого суммирования на течение неньютоновской жидкости становится очевидным при рассмотрении чистого вынужденного течения (т. е. $\partial P/\partial z = 0$). При этих условиях профиль скорости течения вдоль канала для ньютоновских жидкостей (в мелких каналах) линейный. Однако, как будет показано в приведенном ниже примере, этого не происходит в случае неньютоновских жидкостей.

Пример 12.1. Взаимодействие продольного и поперечного течения в канале червяка для неньютоновских жидкостей

Получим дифференциальное уравнение, описывающее изотермическое течение с «открытым» выходом несжимаемой степенной жидкости в мелких каналах червяка. Сделав обычные упрощения, сведем уравнение движения к выражениям

$$\partial\tau_{yz}/\partial y = 0 \qquad (12.1\text{-}12) \qquad\qquad \partial\tau_{yx}/\partial y = -\partial P/\partial x \qquad (12.1\text{-}13)$$

Выражая компоненту напряжений через эффективную вязкость и градиент скорости, получим два дифференциальных уравнения:

$$\frac{dv_z}{dy} = \frac{C_1}{m}\left[\left(\frac{dv_x}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dv_z}{dy}\right)^2\right]^{(1-n)/2} \qquad (12.1\text{-}14)$$

$$\frac{dv_x}{dy} = \frac{1}{m}\left[\left(\frac{dv_x}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dv_z}{dy}\right)^2\right]^{(1-n)/2}\frac{dP}{dx}(y - y_3) \qquad (12.1\text{-}15)$$

Здесь C_1 и y_3 — константы интегрирования, полученные из граничных условий $v_x(0) = v_z(0) = 0$, $v_x(H) = -V_b \sin\theta$, $v_z(H) = V_b \cos\theta$; константа C_1 — компонента напряжения сдвига в направлении вдоль канала червяка, а y_3 — координата сечения, в котором скорость, направленная поперек канала, приобретает экстремальное значение. Ясно, что профиль скоростей вдоль канала $v_z(y)$, несмотря на постоянное значение компоненты напряжения сдвига или отсутствие градиента давления вдоль канала, более не является линейным.

С физической точки зрения наличие переменной скорости сдвига в поперечном сечении канала воздействует на неньютоновскую эффективную вязкость, зависящую от y. Таким образом, реологические свойства жидкости зависят от ее продольной координаты. Следовательно, отклонение от линейности становится функцией угла подъема винтовой линии; только если величина угла подъема винтового канала приближается к нулю, то поведение жидкости в нем оказывается таким же, как и между параллельными пластинами.

Для количественного описания такого комбинированного течения приходится обращаться к численным методам. Это было сделано Гриффитом [3], а позднее Пирсоном и др. [4, 5].

На рис. 12.4 представлены некоторые из полученных Гриффитом результатов по расчету изотермического течения степенной

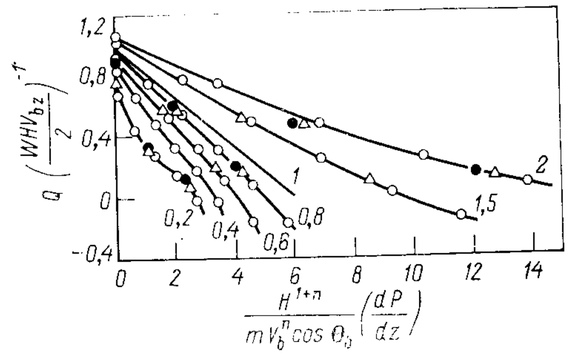


Рис. 12.4. Расчетные зависимости безразмерного расхода от безразмерного градиента давления при изотермическом течении степенной жидкости (цифры у кривых — значения n) в мелких каналах червяка с различным углом подъема винтовой линии:
○ — 30°; △ — 20°; ● — 10°; $n = 1$ для угла 30°.

жидкости. В мелких каналах кривые переходят в типичные S-образные с увеличением отклонения от ньютоновского поведения ($n < 1$) и одновременно смещаются вниз в результате взаимодействия полей скоростей продольного и поперечного течений. Это смещение вниз уменьшается с уменьшением угла подъема винтовой линии червяка. При $n < 1$ безразмерный расход меньше единицы. Гриффит, экспериментально проверивший эти результаты при экструзии 1 %-ного раствора карбоксивинилового полимера в воде на экструдере с червяком диаметром 50,8 мм, сообщает о хорошем совпадении экспериментальных данных с расчетными.

Изложенное выше относится к мелким прямоугольным каналам. Решение задачи о течении в глубоких каналах с криволинейными стенками численными методами очень затруднительно. Однако можно оценить влияние формы, отдельно рассматривая изменение характера вынужденного течения и течения под давлением. Известно, что при течении ньютоновской жидкости стенки червяка уменьшают расход вынужденного течения и потока под давлением. То же самое верно и для неньютоновской (т. е. степенной) жидкости, но величина этого уменьшения является функцией как отношения H/W, так и показателя степени n. Кроме того, обобщенные кривые (т. е. коэффициент формы) можно рассчитать только отдельно для чистого вынужденного течения и «чистого» потока под давлением в отсутствие поперечного течения [6]. Можно аналогичным образом оценить влияние кривизны канала на расход вынужденного течения, сравнивая тангенциальное вынужденное течение в зазоре между концентрическими цилиндрами и вынужденное течение между параллельными пластинами [2b]. Отношение объемных расходов представляет собой поправочный коэффициент F_{cc}, позволяющий оценить влияние кривизны; его можно выразить в виде зависимости F_{cc} от R_0/R, в которой n играет роль изменяемого параметра (рис. 12.5). Для «чистого» потока под давлением [2c], когда длина канала не превышает $D_b - H$, влияние кривизны пренебрежимо мало.

Поправочные коэффициенты, обеспечивающие качественную оценку рассматриваемых эффектов, могут также быть полезны при использовании модели для практических целей [2d, 7].

Тепловыми эффектами, возникающими в процессе экструзии, нельзя пренебрегать в тех случаях, когда температура цилиндра или червяка существенно отличается от температуры расплава,

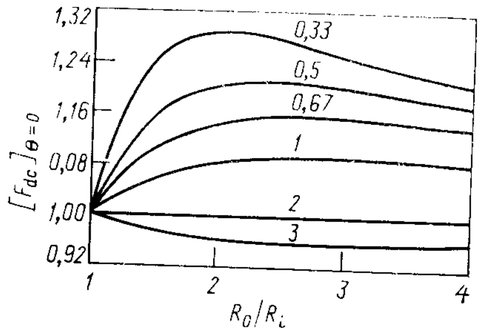


Рис. 12.5. Поправочный коэффициент $[F_{dc}]_{\theta=0}$, учитывающий влияние кривизны канала червяка на вынужденное течение неньютоновской жидкости [2].

а также при значительном повышении температуры расплава за счет диссипативных тепловыделений. Строгое рассмотрение неизотермического течения требует одновременного решения энергетического уравнения и уравнения движения. Кроме того, необходимо рассмотреть тепловые эффекты, обусловленные циркуляционным течением, а также полное поле течения, включая $v_y(x, z)$. Эта проблема превращается в сложную задачу трехмерного неизотермического течения неньютоновской жидкости. Поэтому в численные методы решения были введены дополнительные упрощения.

Впервые задачу о неизотермическом течении в плоскопараллельном приближении рассмотрели Колвелл и Николс [8]. Они исключили циркуляционную составляющую течения и приняли допущение о существовании полностью стационарных полей скоростей и температур. Далее, следуя методу анализа неизотермических эффектов, возникающих при течении степенной жидкости между параллельными пластинами, приведенному в разд. 10.2, исследовали эффекты, возникающие при взаимном наложении вынужденного течения и потока под давлением. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 12.6, где показана полная характеристика червяка (кривая A). Для неизотермических условий характерна типичная S-образная форма кривой, причем средняя температура экструдата слегка изменяется вдоль кривой. Налицо явная зависимость между тепловым потоком от нагретых до постоянной температуры стенок цилиндра, диссипативными тепловыделениями и профилем скоростей, связанных друг с другом через температурную зависимость вязкости. Колвелл и Николс [8] рассчитали также аналогичные кривые для адиабатических условий: на рис. 12.6

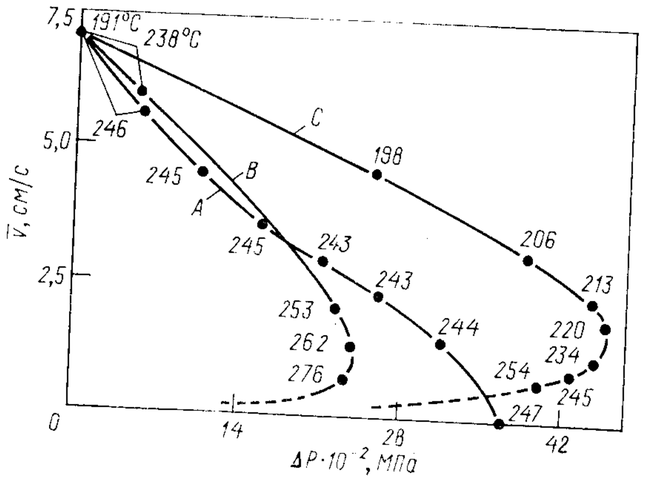


Рис. 12.6. Расчетная зависимость средней скорости потока (пропорциональной объемному расходу) от перепада давления (длина 1,27 м, $V_{bz} = 0{,}144$ м/с [8]):

A — установившийся режим; B — адиабатический режим, высокие температуры расплава на входе в зону дозирования; c — адиабатический режим, низкая температура расплава на входе в зону дозирования.

представлены данные для высокой и низкой температур входа. Следует отметить, что адиабатические характеристики червяка показывают, что при адиабатических условиях развиваемое давление максимально, а производительность при одном и том же противодавлении больше примерно в 2 раза (ср. в разд. 10.2).

Числовые решения, описывающие процесс неизотермической экструзии и учитывающие циркуляционное течение, были получены Гриффитом [3], допустившим постоянство температуры вдоль линии тока; Замодитцом и Пирсоном [4], предположившими наличие полностью установившегося продольного и поперечного течения, а также Пирсоном и др. [5], проанализировавшими различные граничные условия. Основные трудности при строгом рассмотрении задачи о неизотермической экструзии возникают из-за наличия циркуляционного потока.

Упоминавшееся ранее приближенное моделирование путем суммирования и корректирования выражений для вынужденного течения и потока под давлением [2d], однако, позволяет нам иногда использовать его как приближенный метод оценки неизотермических эффектов. На практике в первую очередь представляет интерес определение влияния неизотермических условий на производительность и среднюю температуру экструдата. Во многих реальных процессах червяк является термонейтральным, т. е. он не нагревается и не охлаждается. В таких случаях, как было показано в работе [2e], температура червяка очень близка к температуре расплава. Следовательно, основное влияние на расход оказывает наличие существенной разности между температурами цилиндра и расплава. Как видно из уравнения (10.2-46), разность температур может оказывать сильное влияние на расход вынужденного течения. С другой стороны, увеличение средней температуры экструдата является следствием постепенного изменения температуры в направлении течения. Применим метод смазочной аппроксимации и, разделив червяк на малые элементы конечных размеров, проведем детальный расчет для каждого элемента. Предполагая, что средняя температура в пределах элемента постоянна, составим уравнение теплового баланса, учитывающее тепло, передаваемое от стенок цилиндра, и диссипативные тепловыделения. Такой метод расчета позволяет определить изменения температуры по длине червяка и значения параметров степенного закона течения из общей кривой течения $[\eta(\gamma, T)]$ для каждой ступени расчета при локальных условиях течения, а также вести расчет для червяка с переменной глубиной винтового канала. Таким образом, данная модель может быть названа «обобщенной кусочно-параметрической моделью», в которой внутри каждого элемента различные подсистемы представляют собой либо кусочно-параметрические модели, либо модели с распределенными параметрами. Далее следует принимать во внимание неизотермический характер течения неньютоновских жидкостей при исследовании процессов формования в головке экструдера. Этой проблеме посвящен разд. 13.1.

Моделирование процесса экструзии расплава по описанной выше методике неизбежно приводит к созданию больших вычислительных

программ для ЭВМ [7]. Такой подход становится особенно полезным при рассмотрении процесса пластицирующей экструзии, когда кроме генерирования давления расплава и смешения полимера осуществляются элементарные стадии транспортировки твердых частиц и полимера и их плавления.

12.2. Процесс пластикации в одночервячных экструдерах

Большинство одночервячных экструдеров, применяемых в промышленности переработки пластмасс, является пластицирующими, т. е. полимер загружают в них преимущественно в виде твердых частиц (гранул). Гранулы перемещаются в загрузочной воронке под действием сил тяжести и заполняют канал червяка, в котором они транспортируются и сжимаются за счет сил трения, затем плавятся или пластицируются под действием сил трения. Наряду с плавлением происходят процессы генерирования давления и смешения полимера. Таким образом, процесс пластицирующей экструзии (рис. 12.7) включает все четыре элементарные стадии: транспортировку твердых частиц в зонах *1*, *2* и *3*; плавление, перекачивание и смешение в зоне *4*. Удаление летучих может происходить в зонах *3* и *4* благодаря особой конструкции червяка.

Превращения полимера в экструдере

Процесс пластицирующей экструзии довольно сложен и отличается от процесса экструзии расплава протекающими физическими процессами, и в частности наличием стадии плавления. Его нелегко предсказать и смоделировать на основе известных принципов, не прибегая к экспериментальным исследованиям. Качественное понимание процесса плавления стало возможным только после того, как Мэддок [9] и Стрит [10] разработали простой и остроумный экспериментальный метод визуального исследования процесса. Методика эксперимента заключалась в следующем. Экструдер, работающий в установившемся режиме, резко останавливали, охлаждали цилиндр до температуры, при которой расплав затвердевал в канале червяка, а затем быстро нагревали цилиндр, выталкивая червяк из цилиндра,

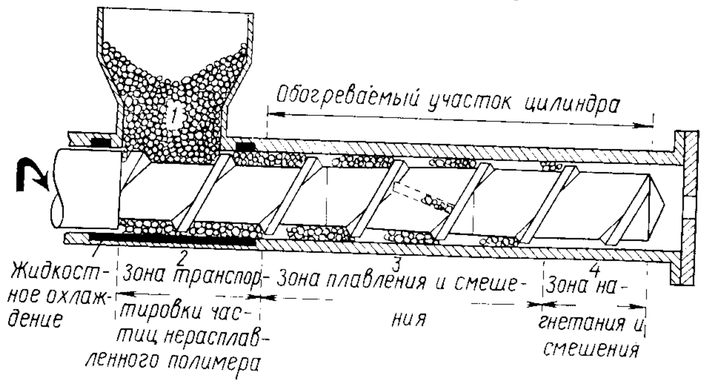


Рис. 12.7. Схема пластицирующего червячного экструдера (в зоне загрузочного бункера цилиндр охлаждается). Пояснение в тексте.

а полученную полимерную ленту разрезали перпендикулярно гребню червяка. Для лучшей визуализации деталей процесса плавления в качестве трассера в бесцветный полимер * добавляли небольшое количество (2—5 %) окрашенного полимера. Это помогало различить области непроплавленного и проплавленного полимера, а также получить представление о расположении линий тока. Тадмор и сотр. [11] исследовали механизм плавления таким способом на экструдере с червяком, у которого зона питания (диаметр червяка 6,35 см) состоит из 12,5 витка с глубиной канала 0,94 см, зона сжатия — из 10 витков и зона гомогенизации — из 4 витков с глубиной канала 0,32 см.

В результате экспериментов установлено, что на большей части червяка экструдера сосуществуют твердая и жидкая фазы, однако разделение их приводит к образованию слоя расплава у толкающего гребня червяка и твердой полимерной пробки у тянущего гребня. Ширина слоя расплава постепенно увеличивается в направлении вдоль винтового канала, в то время как ширина твердой пробки уменьшается. Твердая пробка, имеющая форму непрерывной винтовой ленты изменяющейся ширины и высоты, медленно движется по каналу (аналогично гайке по червяку), скользя по направлению к выходу и постепенно расплавляясь. Все поперечное сечение канала червяка от точки начала плавления до загрузочной воронки заполнено нерасплавленным полимером, который по мере приближения к загрузочному отверстию становится все более рыхлым. Уплотнение твердого полимера позволяет получать экструдат, не содержащий воздушных включений: пустоты между частицами (гранулами) твердого полимера обеспечивают беспрепятственный проход воздушных пузырьков из глубины экструдера к загрузочной воронке. Причем частицы твердого полимера движутся по каналу червяка к головке, а воздушные пузырьки остаются неподвижными. Хотя описанное выше поведение расплава в экструдерах является достаточно общим как для аморфных, так и для кристаллических полимеров, малых и больших экструдеров и разнообразных условий работы, оказалось, что при переработке некоторых композиционных материалов на основе ПВХ слой расплава скапливается у передней стенки канала червяка [12]. Кроме того, в больших экструдерах отсутствует отдельный слой расплава на боковой поверхности канала червяка, чаще наблюдается увеличение толщины слоя расплава на поверхности цилиндра [13]. Как отмечалось в разд. 9.10, диссипативное плавление — смешение возможно в червячных экструдерах в условиях, которые приводят к возникновению высокого давления в зоне питания. В данном разделе будет рассмотрен процесс плавления, протекающий по обычному механизму. Отметим, что на большей части длины экструдера

* Жесткий ПВХ (T_b = 190 °С, N = 30 об/мин, P = 30 МПа, G = 48,6 кг/ч); полипропилен (T_b = 232 °С, N = 60 об/мин, P = 21 МПа, G = 43,9 кг/ч); полиамид (T_b = 302 °С, N = 60 об/мин, P = 21 МПа, G = 69,4 кг/ч); АБС-пластик (T_b = 193 °С, N = 60 об/мин, P = 21 МПа, G = 78,6 кг/ч); ПЭНП марки DFDW 0173 (T_b = 149 °С, N = 60 об/мин, P = 21 МПа, G = 61,7 кг/ч).

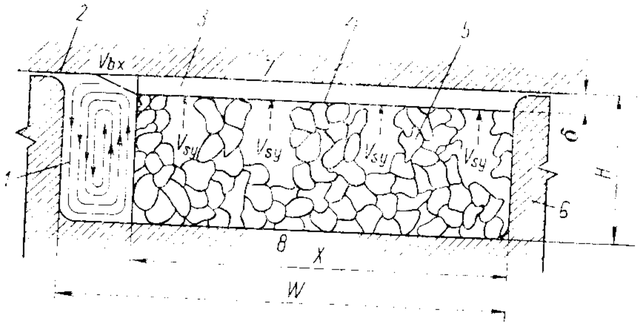


Рис. 12.8. Схема поперечного среза:

1 — циркуляционное течение ранее полученного расплава; *2* — поверхность цилиндра; *3* — пленка расплава; *4* — поверхность раздела расплав — твердая пробка; *5* — твердая пробка; *6* — стенки канала; *7* — цилиндр; *8* — червяк.

происходит плавление полимера, а производительность пластицирующего экструдера определяется часто его пластицирующей способностью.

Дальнейшее исследование полученных поперечных срезов показало, что расплав может проникать под слой твердого полимера и время от времени полностью охватывать его; часто сплошность твердого слоя нарушается, и расплав заполняет образовавшиеся полости (см., например, разд. 15.5). Такое нарушение сплошности твердого слоя, как оказалось, происходит в конусной части червяка и является причиной колебаний производительности экструдера (т. е. приводит к появлению флуктуаций температуры, давления и расхода во времени), а также причиной появления в экструдате некоторого количества воздушных пузырей.

Заканчивая анализ поперечных срезов (рис. 12.8), рассмотрим другие детали физических процессов, протекающих в винтовом канале червяка. Относительное движение поверхности цилиндра, направленное поперек винтового канала, увлекает за собой расплав и перемещает его к заполненному расплавом участку канала, находящемуся у толкающей стенки, одновременно создавая поперечный градиент давления и циркуляционное течение. Это гидродинамическое давление несомненно способствует дроблению твердой пробки полимера, расположенной у передней стенки винтового канала. А так как расплавленный полимер непрерывно удаляется из пленки расплава за счет относительного движения цилиндра, то твердый слой должен начать двигаться по направлению к поверхности цилиндра. В то же время нерасплавленный полимер скользит по витку; вследствие этого ширина пробки, движущейся по каналу, непрерывно уменьшается до тех пор, пока пробка, наконец, полностью не исчезнет. С другой стороны, в данном сечении винтового канала размеры пробки остаются во времени неизменными. Таким образом, налицо все элементы установившегося процесса плавления, сопровождающегося удалением расплава вследствие вынужденного течения (см. разд. 9.8). Более того, подобный механизм плавления может существовать только в тонкой пленке расплава у поверхности цилиндра. Учитывая также существенное различие между интенсивностью плавления без и с удалением образовавшегося расплава, мы приходим к выводу, что плавление на сердечнике червяка (даже при проникновении расплава под твердый слой) так же, как взаимодействие между слоями расплавленного и твердого материала, чаще всего играют роль вторичных по значимости механизмов плавления.

Учитывая изложенное выше, можно перейти к «полному» описанию поведения полимера в экструдере. Мы сделаем это, отправившись вместе с гранулой в путешествие по экструдеру.

В загрузочной воронке мы начинаем медленное и в некоторой степени неустойчивое движение вниз, которое сопровождается многократно повторяющимися столкновениями с соседними гранулами и кратковременными зависаниями в своде. Это продолжается до тех пор, пока мы не достигнем зоны сужения — горловины питающего отверстия. Здесь винтовой гребень подхватывает гранулы и толкает их вперед. Он мгновенно догоняет нашу гранулу, и она начинает вращаться (при этом изменяется ее система координат). Теперь мы регистрируем свое движение относительно червяка, и поэтому кажется, что цилиндр вращается в противоположном направлении. Мы находимся в мелком канале, ограниченном гребнями червяка, его сердечником и поверхностью цилиндра, и начинаем медленное движение по каналу, сохраняя свое местоположение относительно ограничивающих канал стенок. По мере передвижения соседние гранулы нажимают на нашу гранулу со все возрастающим усилием, причем пространство между гранулами постепенно уменьшается. Большинство гранул испытывает такое же воздействие, за исключением тех, которые контактируют с цилиндром и червяком. Движущаяся поверхность цилиндра оказывает интенсивное тормозящее воздействие, в то время как трение о поверхность червяка приводит к возникновению силы трения, направленной вдоль винтового канала. Из разд. 8.13 известно, что это торможение о поверхность цилиндра является движущей силой, вызывающей перемещение частиц твердого полимера в канале червяка. Оба эти фрикционных процесса приводят к выделению тепла, возрастанию температуры полимера, и в особенности слоя, расположенного у поверхности цилиндра. В каком-то сечении температура слоя может превысить температуру плавления или размягчения полимера, и фрикционное торможение переходит в вязкое трение, т. е. твердый полимер перемещается по каналу червяка за счет напряжений сдвига, генерируемых в пленке расплава. Однако в более общем случае еще до начала сколько-нибудь значительного фрикционного разогрева экстремальные условия достигаются на тех участках, где цилиндр разогрет до температуры, превышающей температуру плавления, что ускоряет появление пленки расплава. Это означает окончание той части процесса транспортировки гранул, которая происходит в зоне питания, когда в экструдере присутствует только твердый нерасплавленный материал. К этому моменту наша гранула оказывается до некоторой степени деформированной соседними гранулами, с которыми она тесно контактирует, образуя вместе с ними достаточно прочный, хотя и деформируемый твердый блок, движущийся подобно пробке по каналу червяка. Тонкая пленка, отделяющая слой нерасплавленного полимера от цилиндра, подвергается интенсивной деформации сдвига. Разогрев твердой пробки происходит как за счет тепла, генериру-

мого в результате этой деформации, так и за счет тепла, подводимого от нагретого цилиндра. Градиент температур велик, так как температура цилиндра снижается до температуры плавления в очень тонком слое. С этого момента в результате подвода тепла начинается постепенный разогрев нашей гранулы. Между гребнями червяка и поверхностью цилиндра существует небольшой радиальный зазор, и до тех пор пока толщина пленки расплава меньше величины зазора, ничего неожиданного не происходит. Это состояние может сохраняться на протяжении нескольких витков червяка до тех пор, пока толщина пленки расплава не превысит величину зазора. Затем гребни винтового канала червяка начинают соскабливать расплав со стенки цилиндра, и он собирается у толкающей стенки канала. Участок червяка от конца зоны транспортировки нерасплавленного материала до точки, где гребни начинают соскребать слой расплава, называется зоной «задержки плавления» [14]. В этой зоне элементарный процесс плавления происходит одновременно с деформированием твердого материала. Однако механизм процесса плавления в пределах этой зоны заключается в контактном плавлении материала, сопровождающемся нагревом за счет диссипации в пленке расплава, но без удаления образовавшегося расплава.

Возвращаясь к нашей грануле, отметим, что зона задержки заканчивается, когда находящийся на пробке расплавленный полимер начинает медленно двигаться по поверхности цилиндра. В какой-то точке экструдера наша гранула окажется на поверхности раздела пленка расплава — твердый полимер; в этот момент ее температура экспоненциально повышается до температуры плавления полимера. Образовавшаяся жидкая частица быстро переместится в область, занятую расплавом и расположенную у толкающей стенки. При экструзии аморфных полимеров размягченные частицы движутся по направлению как к поверхности цилиндра, так и к толкающей стенке канала.

Попав в область расплава, жидкая частица начинает участвовать в циркуляционном течении, перемещаясь между двумя положениями: в верхней части канала она относительно быстро движется по направлению к толкающей стенке канала червяка и вниз вдоль канала, в то время как в нижней части канала она сравнительно медленно движется по направлению к пробке (которая также скользит по каналу) или к передней стенке канала (если плавление закончилось полностью). Это продолжается до тех пор, пока частица расплавленного полимера не покинет канал червяка. Температура и давление полимера, находящегося в области расплава, обычно повышаются. Участок червяка, на котором происходит плавление, называют зоной плавления. Этот участок граничит с зоной дозирования, простирающейся до конца червяка. Очевидно в зоне плавления все элементарные стадии протекают одновременно, в то время как в зоне дозирования (транспортировки расплава) происходит только перекачивание и перемешивание расплава.

Процесс пластикации в червячном экструдере

Внешняя характеристика червяка пластицирующего экструдера обычно имеет нелинейную форму (вид внешней характеристики червяка, перекачивающего расплав, обсуждался в предыдущем разделе). Пластицирующий червяк выполняет ряд функций, и все реализуемые в нем элементарные стадии, кроме перекачивания и смешения расплава, протекают в изменяющихся условиях. Так, по достижении определенного расхода производительность зоны питания может оказаться недостаточной, что приводит к работе в режиме «голодного» питания. Изменение расхода вызывает изменение длины зоны плавления; следовательно, вдоль кривой внешней характеристики червяка меняется не только температура расплава, как это имело место для экструдера, перекачивающего расплав (см. рис. 12.6), но в экструдате могут появиться нерасплавленные частицы. Более того, средняя температура расплава определяется при этом не только теплом, передаваемым потоку расплава от стенок и за счет вязкого трения в самом расплаве, но также и интенсивностью плавления (т. е. условиями транспортировки расплава из тонкой пленки к слою расплавленного полимера). Наконец, могут изменяться расположение и длина зоны запаздывания, оказывая влияние на положение и длину зон и дозирование.

Для системы пластицирующий экструдер—головка, так же как и в случае экструдера, питаемого расплавом, каждой частоте вращения червяка соответствует определенная производительность, которая определяет рабочую точку.

Моделирование процесса пластицирующей экструзии

Математическое описание процессов, происходящих в экструдерах, перекачивающих расплавы, справедливо и для пластицирующей экструзии. Однако при этом необходимо дополнить его описанием движения твердых частиц полимера в загрузочных бункерах под действием гравитационных сил, а также описанием распределения давления, условий образования сводов и зависания в бункере, распределения температуры и давления в зоне питания методом расчета длины зоны задержки и распределения давления и температуры в пробке гранул, описанием интенсивности плавления и изменения ширины пробки вдоль зоны плавления, включающим определение средней температуры расплава, перетекающего из тонкой пленки в область циркулирующего запаса. Далее необходимо располагать методами расчета мощности, потребляемой в зонах питания, задержки и плавления, а также методами предсказания условий, вызывающих флуктуации производительности экструдера. Казалось бы, можно свести всю задачу моделирования к описанию полей скоростей, температуры и напряжений как в твердой, так и в жидкой фазах, из которых можно рассчитать все другие интересующие нас переменные. Однако в случае пластицирующей экструзии получить строгое решение задачи гораздо труднее, чем в случае экструзии

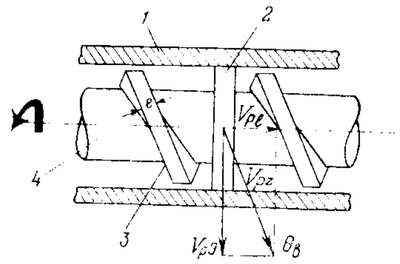


Рис. 12.9. Элементарный объем твердой пробки (выделенный в осевом направлении):

1 — цилиндр; *2* —сегмент полимерной пробки; *3* — гребень червяка; *4* — червяк; V_{pl} — осевая скорость твердой полимерной пробки, не зависящая от радиальной координаты; $V_{p\theta}$ и V_{pz} — тангенциальная и направленная вдоль оси винтового канала компоненты скорости поверхности твердой пробки.

расплава. Сделаем следующее упрощение: предположим, что процесс имеет установившийся характер при постоянном массовом расходе; затем, начиная от загрузочного бункера, будем производить расчет для участков конечной длины и закончим его у головки, причем в ходе расчета определяется давление, средняя температура и содержание нерасплавленной фазы в экструдере. Если производительность при этих условиях не соответствует возможностям головки, то задаются другой производительностью и повторяют расчет.

Зона питания

Транспортировка материала в червячных экструдерах осуществляется за счет сил трения (см. разд. 8.13). Для описания транспортировки твердых частиц в мелких каналах можно использовать уравнение (8.13-7). Однако канал на участке зоны питания червячных экструдеров обычно имеет большую глубину, и его кривизной нельзя пренебрегать. Используя методы, разработанные Дарнеллом и Молом [15], и произведя те же самые упрощения, что и в разд. 8.13, получим описание процесса транспортировки твердого материала в глубоких каналах червяка.

В установившемся режиме твердая пробка имеет постоянную составляющую скорости вдоль оси червяка V_{pl} и постоянную составляющую угловой скорости $V_{p\theta}$ (рис. 12.9). Первая связана с массовым расходом следующим уравнением:

$$G = V_{pl}\rho_b \left[\frac{\pi}{4}\left(D_b^2 - D_s^2\right) - \frac{eH}{\sin\bar{\theta}}\right] \qquad (12.2\text{-}1)$$

где D_b — внутренний диаметр цилиндра; $D_s = D_b - 2H$; H — глубина винтового канала; e — ширина гребня червяка; $\bar{\theta}$ — средний угол подъема винтового канала червяка.

Скорость движения твердой пробки вдоль оси винтового канала червяка равна $V_{pl}/\sin\theta$. (Отметим, что эта скорость эквивалентна скорости u в разд. 8.13). Более удобно выразить расход G через угол Φ, образованный направлениями скоростей твердой пробки и поверхности цилиндра, поскольку этот угол входит в уравнение равновесия действующих сил и крутящих моментов [(ср. с уравнением (8.13-7)]. Соотношение между V_{pl}, V_b и углом Φ можно легко получить из рис. 12.10:

$$V_{pl} = V_b \frac{\operatorname{tg}\Phi \operatorname{tg}\theta_b}{\operatorname{tg}\Phi + \operatorname{tg}\theta_b} \qquad (12.2\text{-}2)$$

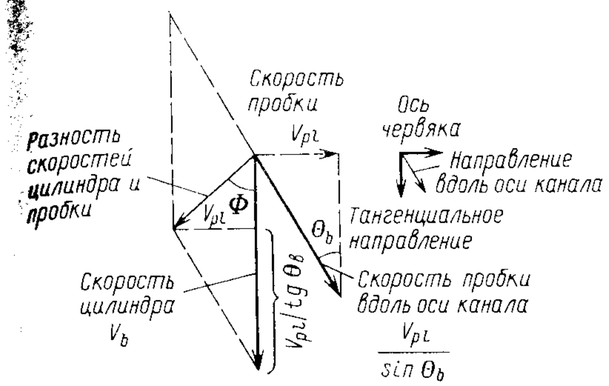


Рис. 12.10. Векторная диаграмма расчета разности скоростей цилиндра и твердой пробки.

(где $V_b = \pi N D_b$ — окружная скорость движения поверхности цилиндра относительно червяка). Ясно, что при условии закрытого выхода $\Phi = 0$ и $V_{pl} = 0$. Подставляя уравнение (12.2-2) в (12.2-1), получим:

$$G = \pi^2 N H D_b (D_b - H)\rho_b \frac{\operatorname{tg}\Phi \operatorname{tg}\theta_b}{\operatorname{tg}\Phi + \operatorname{tg}\theta_b}\left[1 - \frac{e}{\pi(D_b - H)\sin\bar{\theta}}\right] \qquad (12.2\text{-}3)$$

Уравнение (12.2-3) можно использовать либо для расчета Φ из G, либо наоборот. Если кажущаяся плотность полимера меняется существенно, то расчеты следует выполнять для последовательно расположенных коротких участков винтового канала червяка.

Далее воспользуемся условием равновесия для сил и моментов. Поскольку давление увеличивается по мере удаления от загрузочной воронки, составим уравнение равновесия для дифференциального элемента (рис. 12.11). Силы, действующие на элемент пробки, можно выразить через коэффициенты трения, размеры червяка и дифференциал давления, который уравновешивает все остальные силы и моменты. Для изотропного распределения напряжения справедливы выражения

$$F_1 = f_b P W_b\, dz_b; \quad F_6 - F_2 = H\bar{W}\,dP; \quad F_8 = PH\,d\bar{z}$$
$$F_7 = PH\,d\bar{z} + F^*; \quad F_3 = f_s F_7; \quad F_4 = f_s F_8; \quad F_5 = f_s P W_s\, dz_s \qquad (12.2\text{-}4)$$

в которых индексы b и s обозначают поверхность цилиндра и сердечник червяка соответственно, а черта сверху — среднее по глубине канала значение. Движение пробки заключается в чистом перемещении в осевом направлении и чистом вращении в угловом направлении. Рассчитывая компоненты всех сил в осевом и тангенциальном направлениях, можно записать уравнение для сил в осевом направлении и уравнение равновесия моментов в тангенциальном направлении. Совместно решая два уравнения, определяют силу F^* и после

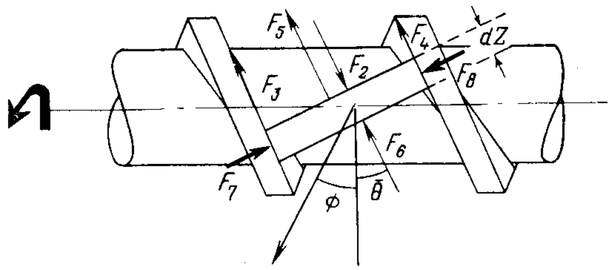


Рис. 12.11. Силы, действующие на элемент твердой пробки, перемещающейся вдоль канала червяка:

F_1 — увлекающая пробку сила трения, действующая на пробку со стороны поверхности цилиндра; $(F_6 - F_2)$ — сила, которая появляется в результате существования продольного градиента давления; F_3, F_4, F_5 — тормозящие силы трения, действующие на пробку со стороны червяка; F_7 и F_8 — нормальные силы, действующие на пробку со стороны стенок канала червяка.

ряда алгебраических преобразований приходят к следующему выражению:

$$\cos\Phi = K_s \sin\Phi + M \tag{12.2-5}$$

или

$$\sin\Phi = \frac{1\sqrt{1 + K_s^2 - M^2} - K_s M}{1 + K_s^2} \tag{12.2-6}$$

где

$$K_s = \frac{\overline{D}}{D_b}\frac{\sin\bar{\theta} + f_s\cos\bar{\theta}}{\cos\bar{\theta} - f_s\sin\bar{\theta}} \tag{12.2-7}$$

$$M = 2\frac{H}{W_b}\frac{f_s}{f_b}\sin\theta_b\left(K_s + \frac{\overline{D}}{D_b}\operatorname{ctg}\bar{\theta}\right) + \frac{W_s}{W_b}\frac{f_s}{f_b}\sin\theta_b\left(K_s + \frac{D_s}{D_b}\operatorname{ctg}\theta_s\right) + \frac{\overline{W}}{W_b}\frac{H}{Z_b}\frac{1}{f_b}\sin\bar{\theta}\left(K_s + \frac{\overline{D}}{D_b}\operatorname{ctg}\bar{\theta}\right)\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{12.2-8}$$

где P_1 — начальное давление при $z = 0$; P_2 — давление на некотором расстоянии Z_b вдоль оси винтового канала, где единственной элементарной стадией является транспортировка твердой пробки.

Для данной производительности Φ рассчитывают из уравнения (12.2-3), M — из (12.2-5), возрастание давления — из (12.2-8). Если задано приращение давления, то расчет производят в обратном направлении, определяя угол Φ из уравнения (12.2-6).

Суммарную потребляемую мощность в зоне питания можно определить как произведение действующей на пробку силы F_1 на составляющую относительной скорости корпуса $\pi N D_b \cos\Phi$:

$$dP_w = \pi N D_b \cos\Phi f_b W_b P\, dz_b \tag{12.2-9}$$

Подставляя в уравнение (12.2-9) экспоненциальную зависимости P от Z_b в соответствии с (12.2-8) и интегрируя его, получим [16]:

$$P_w = \pi N D_b W_b Z_b f_b \cos\Phi\frac{P_2 - P_1}{\ln(P_2/P_1)} \tag{12.2-10}$$

Возможно, наиболее серьезным допущением в модели Дарнелла и Мола является предположение об изотропности распределения напряжений. Возвращаясь к разд. 8.9, можно предположить, что распределение напряжений в канале червяка достаточно сложное. Шнейдер впервые попытался учесть неизотропность распределения давлений [17]. Предполагая существование некоторого определенного соотношения между сжимающими напряжениями во взаимно перпендикулярных направлениях и принимая во внимание геометрию твердой пробки, он получил более реальное распределение напряжений, при котором давление, воздействующее со стороны нерасплавленного полимера на гребни, сердечник червяка и поверхность цилиндра, имело различные значения и было меньше, чем давление вдоль оси винтового канала. Отношение между первым и последним составляло примерно 0,3—0,4.

Предположение о постоянстве температуры также является сомнительным. В результате работы сил трения на поверхности

трения выделяется тепло. Мощность, подводимая к валу червяка, частично превращается в тепло на поверхности цилиндра, гребней витков и сердечника червяка, а частично расходуется на создание давления. Однако бóльшая часть мощности рассеивается в виде тепла на поверхности цилиндра (рис. 12.12) и определяется как произведение силы F_1 на относительную скорость между цилиндром и пробкой [16]:

$$P_{wb} = \pi N D_b W_b Z_b f_b \frac{\sin\theta_b}{\sin(\theta_b + \Phi)}\frac{P_2 - P_1}{\ln(P_2/P_1)} \tag{12.2-11}$$

Это тепло, выделяющееся на поверхности раздела, частично отводится через охлаждаемый цилиндр, а частично уходит в твердую пробку. В результате распределение температуры в пробке имеет максимум на поверхности раздела (цилиндр — пробка). Если пренебречь выделением тепла на других поверхностях, то задача сводится к анализу процесса теплопередачи в одном направлении и решается методами, рассмотренными в разд. 9.3. Так как мощность источника тепла меняется вдоль оси, то необходимо использовать численные методы решения. Это было сделано Тадмором и Бройером [18]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что температура пробки у поверхности цилиндра возрастает экспоненциально. Ясно, что как только будет достигнута температура плавления полимера, вынужденное движение по механизму сухого трения перейдет в вынужденное течение по механизму вязкого трения [14]. Полученное решение задачи о неизотермическом движении пробки полимера объясняет необходимость эффективного охлаждения цилиндра в зоне питания для достижения высокого давления.

Итак, для решения всех задач о транспортировке твердого полимера необходимо оценить давление на входе P_1. В первом приближении предполагают, что P_1 равно давлению гранулированного материала на основание загрузочного бункера [16], которое может быть получено из уравнений, приведенных в разд. 8.7. Но при этом не учитывается сложный переход от движения под действием силы тяжести в загрузочном бункере к движению пробки нерасплавленного материала под действием сил трения в винтовом канале червяка. Однако известно, что производительность экструдера связана с конструкцией загрузочного бункера и уровнем его заполнения. Для выявления характера этой связи необходимы экспериментальные исследования, поскольку известно, что при

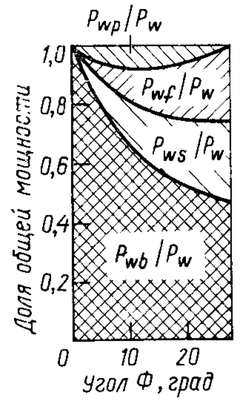


Рис. 12.12. Диаграмма, иллюстрирующая долю общей мощности, потребляемой на разных участках червяка в зоне питания экструдера ($H/D_b = 0{,}15$; $f_s/f_b = \text{const}$) в зависимости от угла трения Φ (P_{wb} — диссипативные тепловыделения на поверхности раздела цилиндр—пробка — основная компонента потребляемой мощности; P_{ws} и P_{wf} — мощности, рассеиваемые на сердечнике червяка и его стенках; P_{wp} — мощность, расходуемая на сжатие пробки).

определенных условиях малые изменения высоты слоя гранул в загрузочном бункере приводят к существенным изменениям в работе экструдера, например изменению давления в головке. В таких случаях поддержание высоты слоя гранул в загрузочном бункере выше определенного уровня ликвидирует колебания давления в головке. Можно предположить, что это связано с влиянием уровня материала в загрузочном бункере на давление на входе в экструдер.

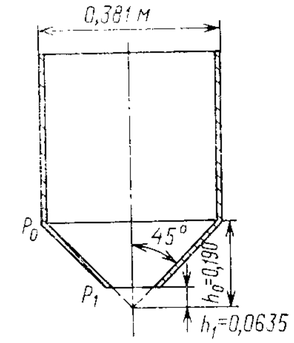
Несколько иной подход можно найти в работе Лавгроува и Вильямса [19, 20], которые, пренебрегая влиянием уровня материала в загрузочном бункере, предположили, что начальное давление в зоне питания является результатом действия локальных гравитационных и центробежных сил. Это допущение кажется обоснованным, если принять во внимание малое давление в области входа. Однако оно не позволяет объяснить влияния конструкции загрузочного бункера и уровня его заполнения на характеристику экструдера. Ясно, что необходимы специальные экспериментальные исследования и разработка детальной математической модели, описывающей загрузочный бункер, участок червяка под бункером и область входа в экструдер (так как здесь модель Дарнелла и Мола неприемлема).

Для хорошей работы зоны питания давление должно возрастать вдоль этой зоны. Максимально возможная теоретическая производительность зоны питания может быть получена при $P_2 = P_1$. Анализ уравнений, описывающих зону питания, показывает, что существуют оптимальные угол подъема винтового канала червяка и глубина канала, при которых достигается или максимальная производительность зоны питания, или максимальное давление. Ранее мы отмечали, что P_1 мало́, следовательно, для создания высокого P_2 отношение P_2/P_1 должно быть очень велико. Увеличивая P_1 за счет принудительной подачи (т. е. установив питающий червяк в загрузочном бункере), пропорционально увеличиваем P_2. Из уравнения (12.2-8) видно, что продольное распределение давлений в зоне питания червячных экструдеров имеет экспоненциальный характер так же, как и в мелких прямоугольных каналах (см. разд. 8.13). Если поддерживаются изотермические условия и коэффициенты трения остаются постоянными, то транспортировка твердого материала улучшается при увеличении отношения f_b/f_s и скорости вращения червяка (Φ уменьшается для данного G). Однако точное измерение коэффициентов трения экспериментально затруднено (см. разд. 4.3).

Пример 12.2. Транспортировка гранулята в червячных экструдерах

ПЭНП перерабатывают в одночервячном экструдере. Червяк с зоной гомогенизации ($L = D_b$) состоит из 26,5 витка, диаметр 6,35 см; зона питания состоит из 12,5 витка, глубина канала 9,398 мм; зона сжатия (переходная зона) состоит из 9,5 витка, глубина канала в зоне дозирования 3,22 мм, зона состоит из 4 витков. Ширина гребня червяка 6,35 мм, зазор между гребнем червяка и цилиндром пренебрежимо мал. Диаметр загрузочного бункера 38,1 см, угол конуса конической части составляет 90°, диаметр загрузочного окна 12,7 см (рис. 12.13). Температура цилиндра 129 °С, нагрев производят, начиная с третьего витка, окно бункера перекрывает два витка; таким образом, для транспортировки гранул остается один виток. При частоте вращения червяка, равной 60 об/мин, производительность составляет 67,1 кг/ч (температура загружаемого полимера 24 °С). Давление в головке равно 21 МПа.

Рис. 12.13. Загрузочный бункер, состоящий из цилиндрической части и усеченного конуса.



Рассчитать: 1) давление у основания загрузочной воронки; 2) давление в конце зоны питания; 3) мощность, потребляемую в зоне питания.

Будем считать, что режим работы изотермический, давление на входе в зону питания равно давлению у основания полностью загруженной загрузочной воронки. Насыпная плотность сырья 595 кг/м³, статический коэффициент трения в загрузочном бункере 0,3, эффективный угол трения 33,7°, коэффициенты трения между гранулятом и цилиндром и червяком равны соответственно 0,45 и 0,25.

Решение. Сначала определим некоторые геометрические параметры, необходимые для расчета в этом и в следующих примерах:

Параметр	Зона питания	Зона плавления	Зона дозирования
Угол подъема винтового канала по наружному диметру червяка θ_b	17,65°	17,65°	17,65°
Средний угол подъема винтового канала $\bar{\theta}$	20,48°	Меняется линейно	18,54°
Угол подъема винтового канала у сердечника червяка θ_s	24,33°	То же	19,51°
Средняя ширина канала $\overline{W}\cdot 10^2$, м	5,314	»	5,358
Ширина канала по наружному диаметру червяка $W_b\cdot 10^2$, м	5,416	5,416	5,416
Ширина канала сердечника червяка $W_s\cdot 10^2$, м	5,151	Меняется	5,350
Длина вдоль оси червяка l	10,5 витка, 0,666 м	9,5 витка, 0,603 м	4 витка, 0,286 м
Средняя длина винтового канала червяка $\bar{z}$, м	2,270	—	0,800

1) Начнем расчет с зоны питания. Первоначальное давление в зоне питания P_1 предполагается равным давлению в загрузочном бункере, создаваемому массой гранулята. Используем уравнение (8.7-8). Величина P_0 оценивается из предположения, что высота слоя гранул в вертикальной части бункера достаточна для создания давления, составляющего не менее 99 % от максимально возможного. Таким образом, из (8.7-8) имеем:

$$P_0 = \frac{0{,}99\cdot 595\cdot 9{,}806\cdot 0{,}381}{4\cdot 0{,}3\cdot 0{,}286} = 6{,}412\cdot 10^3 \text{ Па}$$

K рассчитываем по уравнению (8.6-6):

$$K = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} = \frac{1-\sin 33{,}7}{1+\sin 33{,}7} = 0{,}286$$

Как отмечалось в разд. 8.7, несколько более точный результат может быть получен при замене $f'_\omega K$ в уравнении (8.7-5) на BD^*, где $D^* = 1$, а B рассчитывают по уравнению (8.7-6). Угол $\beta_\omega = \text{arctg}\, 0{,}3 = 16{,}7°$; угол k_0 рассчитывают по уравнению (8.7-7):

$$k_0 = 16{,}7 + \arcsin\frac{\sin 16{,}7}{\sin 33{,}7} = 16{,}7 + 148{,}8 - 165{,}5 \quad \arcsin > \pi/2$$

B получаем следующим образом:

$$B = \frac{\sin 33{,}7\cdot\sin 165{,}5}{1-\cos 165{,}5\cdot\sin 33{,}7} = 0{,}0904$$

Отметим, что значение B очень близко к $f'_\omega K = 0{,}086$. Более точное значение $P_0 = 5{,}78 \cdot 10^3$ Па.

Давление P_1 рассчитывают по уравнению (8.7-8) при $h_1 = 0{,}0635$ и $h_0 = 0{,}190$ м (см. рис. 8.10). Угол k_0 рассчитывают по уравнению (8.7-13):

$$k_0 = 16{,}7 + \arcsin \frac{(\sin 16{,}7)}{(\sin 33{,}7)} = 16{,}7 + 31{,}2 = 47{,}9; \qquad \arcsin < \text{л}\ 2$$

Из уравнения (8.7-12) рассчитываем B':

$$B' = \frac{\sin 33{,}7 \cdot \sin (2 \cdot 45 + 47{,}9)}{1 - \sin 33{,}7 \cdot \cos (2 \cdot 45 + 47{,}9)} = 0{,}2635$$

Величину p рассчитывают по уравнению (8.7-10) при $D^* = 1$:

$$p = \frac{2 \cdot 0{,}2635}{\operatorname{tg} 45} = 0{,}527$$

Окончательно P_1 из уравнения (8.7-8) равно:

$$P_1 = \left(\frac{0{,}0635}{0{,}190}\right)^{0{,}527} (5{,}78 \cdot 10^3) +$$

$$+ \frac{595 \cdot 9{,}806 \cdot 0{,}0635}{0{,}527 - 1} \left(1 - \frac{0{,}0635}{0{,}190}\right)^{0{,}527-1} = 3{,}244 \cdot 10^3 + 532 = 3{,}776 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

Следует отметить, что на участке червяка с коническим сердечником давление снижается на 35 %.

2) Скорость движения пробки вдоль оси цилиндра V_{pl}, вычисленная по уравнению (12.2-1) без учета влияния давления на плотность, равна:

$$V_{pl} = \frac{61{,}7/3600}{595 \left\{\frac{\text{л}}{4}\left[(0{,}0635)^2 - (0{,}0447)^2\right] - \frac{0{,}00635 \cdot 0{,}003226}{\sin 20{,}48}\right\}} = 0{,}0187 \text{ м/с}$$

Скорость цилиндра $V_b = \text{л} N D_b = 0{,}1995$ м/с. Следовательно, из уравнения (12.2-2) получим:

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{\operatorname{tg} \theta_b}{(V_b/V_{pl}) \operatorname{tg} \theta_b - 1} = \frac{\operatorname{tg} (17{,}65)}{(0{,}1995/0{,}0187) \operatorname{tg} (17{,}65) - 1} = 0{,}13288 \qquad \Phi = 7{,}57$$

K_s рассчитаем по уравнению (12.2-7):

$$K_s = \frac{0{,}0541}{0{,}0635} \frac{\sin 20{,}48 + 0{,}25 \cdot \cos 20{,}48}{\cos 20{,}48 + 0{,}25 \cdot \sin 20{,}48} = 0{,}5859$$

M рассчитаем из уравнения (12.2-5):

$$M = \cos 7{,}57 - 0{,}5859 \sin 7{,}57 = 0{,}9141$$

Отношение P_2/P_1 на одном витке зоны питания ($Z_b = 0{,}0635/\sin 17{,}6 = 0{,}209$ м) от нижней части бункера до точки, в которой начинается обогрев цилиндра, рассчитаем из уравнения (12.2-8):

$$0{,}9141 = 2 \frac{0{,}009398 \cdot 0{,}25}{0{,}05416 \cdot 0{,}45} \sin 17{,}65 \left(0{,}5859 + \frac{0{,}0541}{0{,}0635} \operatorname{ctg} 20{,}48\right) +$$

$$+ \frac{0{,}05151 \cdot 0{,}25}{0{,}05416 \cdot 0{,}45} \sin 17{,}65 \left(0{,}5859 + \frac{0{,}0447}{0{,}0635} \operatorname{ctg} 24{,}33\right) +$$

$$+ \frac{0{,}05314 \cdot 0{,}009398 \cdot \sin 20{,}48}{0{,}05416 \cdot 0{,}209 \cdot 0{,}45} \left(0{,}5859 + \frac{0{,}0541}{0{,}0635} \operatorname{ctg} 20{,}48\right) \ln (P_2/P_1) =$$

$$= 0{,}1676 + 0{,}34328 + 0{,}09813 \ln (P_2/P_1);$$

$$P_2/P_1 = 60{,}9$$

Таким образом, давление, создаваемое в зоне питания, равно 0.3776 МПа. Этот результат свидетельствует об удовлетворительном функционировании зоны пита-

ния, а также о том, что при данной скорости вращения червяка зона питания может работать с высокой производительностью до того, как будет достигнут критический режим «голодного» питания. Следует отметить, что результаты анализа работы зоны питания сильно зависят от величины коэффициентов трения.

3) Потребляемую мощность рассчитаем по уравнению (12.2-10):

$$P_\omega = \text{л} \cdot 1 \cdot 0{,}0635 \cdot 0{,}05416 \cdot 0{,}209 \cdot 0{,}45 \cdot \cos 7{,}57 \frac{2.3 \cdot 10^5 - 3{,}776 \cdot 10^3}{\ln 60{,}9} = 56{,}7 \text{ Вт}$$

Зона плавления

Как отмечалось ранее, между сечением, в котором начинается формирование пленки расплава на поверхности цилиндра (в результате нагрева цилиндра либо за счет тепла, выделяющегося при совершении работы против сил трения), и сечением, в котором у толкающей стенки канала образуется слой расплава, расположена зона задержки. Зона задержки плавления начинается в точке на оси червяка, где T_b превышает T_m (образование пленки расплава) и распространяется до точки, в которой слой расплава начинает скапливаться у толкающей стенки канала. Силы, вызывающие транспортировку материала в этой зоне, складываются из увлекающей силы, возникающей из-за вязкостных напряжений на поверхности цилиндра, создаваемых деформацией сдвига в пленке расплава, и обычного фрикционного торможения, создаваемого силами трения, действующими на поверхностях сердечника и стенках канала [14, 21]. Толщина пленки расплава увеличивается вдоль оси винтового канала и в конце зоны в несколько раз превышает величину зазора между гребнем червяка и цилиндром. В настоящее время не существует математической модели, пригодной для расчета длины зоны задержки. На рис. 12.14 графически представлена зависимость (основанная на ограниченном числе экспериментальных данных) длины зоны, выраженной числом витков червяка, от величины ψ (связь которой со скоростью плавления будет обсуждаться ниже). Соотношение не учитывает механических свойств твердого слоя, которые, вероятно, также оказывают влияние на длину зоны задержки.

Механизм плавления в червячных экструдерах впервые был сформулирован Тадмором [22], исходя из описанных ранее визуальных наблюдений. Модель основана на использовании допущения о том, что расплав является ньютоновской жидкостью, а глубина канала мала. Предполагается также, что поперечные сечения винтового канала и твердой пробки имеют прямоугольную форму (см. рис. 12.8). Обозначим ширину твердого слоя X. Одной из основных моделей является расчет профиля твердого слоя $X(z)$. Результаты такого расчета легко проверить экспериментально. Произведение

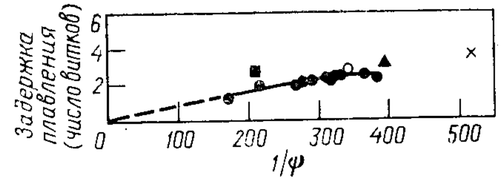


Рис. 12.14. Зависимость длины зоны задержки в начале плавления, выраженной числом витков винтового канала, от безразмерного параметра $1/\psi$:

● — ПЭВД; ○ — ПЭНД; ▲ — полипропилен; ■ — жесткий ПВХ; × — полиамид.

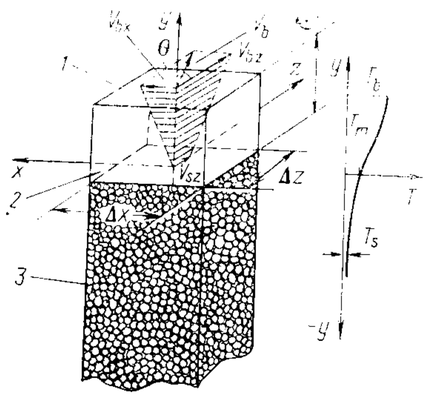


Рис. 12.15. Элементарный объем, расположенный перпендикулярно поверхности раздела пленки расплава — пробка [профили скоростей (изотермическая модель) изображены в координатах xz: справа показано распределение температур в пленке расплава и пробке]:

1 — внутренняя поверхность цилиндра; *2* — поверхность раздела твердый полимер — расплав; *3* — элемент твердой пробки, движущийся со скоростью V_{sy} в направлении поверхности раздела $\Delta x \Delta z$.

X (z) на высоту пробки, скорость ее перемещения и плотность дает локальный массовый расход. Кроме того, вычитая X (z) из ширины канала W, можно определить ширину потока расплава, которая необходима для моделирования насосной стадии в этой зоне.

Основное допущение, на котором основан вывод модели, заключается в предположении о существовании установившегося режима. Далее предполагается, что плавление происходит только на поверхности цилиндра, а образующийся расплав удаляется вследствие существования вынужденного течения; твердая пробка однородна, деформируема и непрерывна. Локальные значения скорости движения твердой пробки по винтовому каналу червяка постоянны. Медленные изменения этой скорости, так же как и изменения физических свойств (т. е. плотности пробки), условий процесса (т. е. температуры цилиндра) и размеров (глубины канала), могут быть учтены процедурой счета, который последовательно проводится для участков червяка небольшой длины, расположенных друг за другом. Предполагается также, что физические и теплофизические свойства полимера постоянны, а поверхность раздела пленка расплава — твердая пробка имеет температуру плавления и явно выражена.

Изменение размеров твердой пробки в пределах шага расчета зависит от скорости плавления на поверхности раздела пробка—пленка расплава. Рассмотрим элементарный объем расположенной перпендикулярно поверхности раздела пробка—пленка расплава (рис. 12.15). Материал пробки движется с локальной скоростью V_{sz}, направленной вдоль канала червяка, и локальной скоростью V_{sx}, направленной к пленке расплава. Оптимальную скорость движения поверхности цилиндра V_b можно разложить на две компоненты: V_{bz}, направленную вдоль канала червяка, и V_{bx}, направленную поперек канала. Скорость твердой пробки относительно поверхности цилиндра находится из выражения

$$V_j = V_b - V_{sz} \tag{12.2-12}$$

или

$$|V_j| = (V_j \cdot V_j)^{1/2} = \left(V_b^2 + V_{sz}^2 - 2V_b V_{sz} \cos\theta\right)^{1/2} \tag{12.2-12a}$$

и определяет интенсивность диссипативного разогрева. При линейном профиле скоростей скорость сдвига равна V_j/δ (где δ — локальная толщина пленки расплава). Расплав из пленки удаляется преимущественно поперек канала, что приводит к уменьшению ширины пробки. Удаление расплава в направлении, параллельном оси канала, было бы менее эффективно. Действительно, толщина пленки расплава в продольном направлении меняется мало. Поэтому скорость удаления расплава определяет поперечная компонента V_{bx}.

Рассмотрим тонкий слой пробки, покрытый пленкой расплава, толщина которой меняется в направлении оси x, и, следовательно, вернемся к основному механизму плавления, детально обсуждавшемуся в разд 9.8.

В частности, можно воспользоваться уравнением (9.8-36), заменив в нем W на X, а T_0 на T_b, V_0 на V_{bx} в первом члене и V_0 на V_j во втором члене. Тогда получим выражение интенсивности плавления на единице длины (по оси z) канала червяка:

$$W_L(z) = \left\{\frac{V_{bx}\rho_m\left[k_m(T_b - T_m) + (\mu/2)V_j^2\right]X}{\lambda + C_s(T_m - T_{s0})}\right\}^{1/2} \tag{12.2-13}$$

В этом уравнении не учитывается влияние конвекции на распределение температуры в пленке расплава. Однако этим влиянием едва ли можно пренебречь, а так как уравнение с учетом конвекции решить трудно, то приходится обратиться к аппроксимационным методам. Рассмотрим воображаемую модель, в которой полимер, только что расплавившийся на поверхности раздела с расплавом, перемещается («демонами Максвелла») в положение $x = 0$, нагревается до локальной температуры расплава и переходит в пленку расплава. При таком методе учета конвективного теплопереноса толщина пленки расплава при стационарных профилях скоростей и температур остается постоянной. Тепло, необходимое для нагрева «удаляемого» расплава от температуры плавления до локальной температуры пленки, можно суммировать с теплотой плавления. Это тепло определяется выражением $C_m\bar{\theta}(T_b - T_m)$, где $\bar{\theta}$ — вычисляется из уравнения (9.8-31):

$$\bar{\theta} = 2/3 + Br/12 \tag{12.2-14}$$

Br описывается уравнением (9.8-26), упрощенным для ньютоновской жидкости:

$$Br = \frac{\mu V_j^2}{k_m(T_b - T_m)} \tag{12.2-15}$$

Если выражение получено для упомянутых выше условий (постоянство δ), то приходим к уравнению, которое отличается от (9.8-36) на величину $\sqrt{2}$, а к λ добавится выражение $C_m\bar{\theta}(T_b - T_m)$:

$$W_L(z) = \left\{\frac{V_{bx}\rho_m\left[k_m(T_b - T_m) + (\mu/2)V_j^2\right]X}{2\left[\lambda + C_s(T_m - T_{s0}) + C_m\bar{\theta}(T_b - T_m)\right]}\right\}^{1/2} \tag{12.2-16}$$

Таким образом, как и предполагалось, игнорирование конвекции приводит к завышению скорости плавления. Рассмотренный выше метод имеет аппроксимационный характер, но, как часто оказывалось раньше, применение таких аппроксимаций позволяет избежать ошибок бóльших, нежели ошибки, возникающие при полном пренебрежении конвекцией.

Изменение ширины пробки можно определить из дифференциального уравнения сохранения массы

$$\rho_s V_{sz} (H - \delta) X|_z - \rho_s V_{sz} (H - \delta) X|_{z+\Delta z} = W_L (z) \Delta z \qquad (12.2\text{-}17)$$

которое в пределе при $\Delta z \to 0$, пренебрегая изменением толщины пленки расплава, можно свести к виду:

$$-d (HX)/dz = W_L (z)/\rho_s V_{sz} \qquad (12.2\text{-}18)$$

Заменяя уравнение (12.2-16) на (12.2-18), получим:

$$-d (HX)/dz = \Phi \sqrt{X}/\rho_s V_{sz} \qquad (12.2\text{-}19)$$

где

$$\Phi = \left\{ \frac{V_{bx}\rho_m \left[k_m (T_b - T_m) + (\mu/2) V_j^2\right]}{2 \left[C_s (T_m - T_{s0}) + C_m \theta (T_b - T_m) + \lambda\right]} \right\}^{1/2} \qquad (12.2\text{-}20)$$

Интегрируя уравнение (12.2-19) для канала постоянной глубины, получим:

$$\frac{X_2}{W} = \frac{X_1}{W} \left[1 - \frac{\psi (Z_2 - Z_1)}{2H}\right]^2 \qquad (12.2\text{-}21)$$

где X_1 и X_2 — ширина твердого слоя в положении Z_1 и Z_2, а ψ определяется выражением

$$\psi = \Phi/V_{sz}\rho_s \sqrt{X_1} \qquad (12.2\text{-}22)$$

Таким сбразом, в пределах шага расчета $\Delta z = Z_2 - Z_1$ ширина пробки слоя на выходе из точки X_2 может быть определена из уравнения (12.2-21) по ее значению на входе в сечение с координатой X_1.

Для конической части червяка с постоянной конусностью сердечника

$$-dH/dz = A \qquad (12.2\text{-}23)$$

Уравнение (12.2-19) можно переписать в виде:

$$d (HX)/dH = \Phi \sqrt{X}/A\rho_s V_{sz} \qquad (12.2\text{-}24)$$

После интегрирования получим:

$$\frac{X_2}{W} = \frac{X_1}{W} \left[\frac{\psi}{A} - \left(\frac{\psi}{A} - 1\right) \sqrt{\frac{H_1}{H_2}}\right]^2 \qquad (12.2\text{-}25)$$

Здесь X_2 и X_1 — значения ширины пробки в сечениях винтового канала червяка, соответствующих высотам H_2 и H_1. Расположение этих сечений можно определить из (12.2-23).

Уравнения (12.2-21) и (12.2-25) являются основными в модели плавления. При этом профиль пробки в обоих случаях зависит только от параметра ψ, который по своему физическому смыслу представляет собой отношение интенсивности плавления на единице поверхности раздела пробка—расплав $(\Phi \sqrt{X_1}/X_1)$ к локальному потоку нерасплавленного полимера $(V_{sz}\rho_s)$, где ρ_s — локальное значение плотности твердого полимера. Скорость материала пробки в начале зоны плавления рассчитывается из массового расхода:

$$V_{sz} = G/\rho_s HW \qquad (12.2\text{-}26)$$

В уравнении (12.2-26) мы пренебрегаем наличием пленки расплава. Эксперименты [2*f*] показали, что продольная скорость пробки в зоне питания и в зоне плавления с сердечником с небольшой конусностью остается фактически постоянной. Однако в экстремальных случаях, и в частности при большой конусности сердечника и низких скоростях плавления, возможно движение пробки, рассмотренное ниже.

Для лучшего понимания механизма плавления рассмотрим вначале плавление в канале постоянной глубины с постоянной величиной ψ на всем протяжении зоны плавления. Последнее означает постоянство физических свойств и скорости движения пробки. Уравнение (12.2-21) при $Z_1 = 0$ и $X_1 = W$ можно записать следующим образом:

$$X/W = [1 - (\psi/2) (z/H)]^2 \qquad (12.2\text{-}27)$$

ψ сводится в этом случае к

$$\psi = \frac{\Phi}{V_{sz}\rho_s \sqrt{W}} = \frac{\Phi \sqrt{WH}}{G} \qquad (12.2\text{-}28)$$

Из уравнения (12.2-27) видно, что профиль пробки в канале постоянной глубины имеет параболическую форму. Общая длина зоны плавления вдоль оси канала червяка может быть получена из уравнения (12.2-27) при $X = 0$:

$$Z_T = 2H/\psi \qquad (12.2\text{-}29)$$

Отметим, что длина зоны плавления обратно пропорциональна величине ψ, т. е. она пропорциональна массовому расходу и обратно пропорциональна интенсивности плавления. Ясно, что влияние условий работы (технологических параметров) на длину зоны плавления можно оценить через параметр Φ из (12.2-20). Таким образом, увеличение частоты вращения червяка при постоянном расходе приводит к увеличению интенсивности плавления, так как оба эти фактора (скорость вращения и интенсивность плавления) улучшают условия отвода расплава (V_{bx} увеличивается), а тепловыделения за счет работы сил вязкого трения увеличиваются. При повышении температуры цилиндра первоначально происходит увеличение интенсивности плавления, так как количество тепла, подводимого за счет теплопроводности, пропорциональное выражению $k_m (T_b - T_m)$, возрастает. Однако в связи с тем что дальнейшее увеличение температуры цилиндра сопровождается уменьшением вязкости пленки расплава и уменьшением тепловыделений за счет работы сил вязкого трения, существует оптимальная температура, при которой достигается максимальная интенсивность плавления. Итак, повышение температуры нерасплавленного материала T_{s0}, поступающего из зоны питания, увеличивает интенсивность плавления и снижает Z_T.

К аналогичному выводу можно прийти, если рассмотреть процесс плавления в червяке с коническим сердечником с начальной глубиной канала H и конусностью $A = dH/dz$. В этом случае выражение (12.2-25) принимает вид

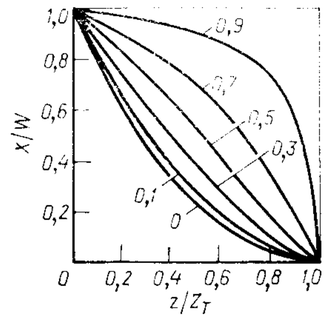
$$\frac{X}{W} = \left[\frac{\psi}{A} - \left(\frac{\psi}{A} - 1\right) \sqrt{\frac{H}{H - Az}}\right]^2 \qquad (12.2\text{-}30)$$

и длина зоны плавления равна:

$$Z_T = \frac{H}{\psi}\left(2 - \frac{A}{\psi}\right) \qquad (12.2\text{-}31)$$

Из сравнения выражений (12.2-31) и (12.2-29) видно, что протяженность зоны плавления в червяке с коническим сердечником всегда меньше, чем в червяке с каналом постоянной глубины. Более того, чем больше конусность, тем короче зона плавления, однако существует предельное значение конусности, превышение которого может привести к тому, что ширина твердого слоя будет иметь тенденцию к увеличению, а не к уменьшению (площадь поперечного сечения, разумеется, всегда уменьшается), что может вызвать закупорку винтового канала червяка, увеличение скорости движения пробки и возникновение автоколебаний. Обычно участки червяков с коническим сердечником характеризуют степенью сжатия, т. е. отношением глубины канала в зоне питания к глубине канала в зоне дозирования, хотя из изложенного выше ясно, что зону плавления следует характеризовать именно конусностью червяка, а не степенью сжатия. На рис. 12.16 показано влияние конусности сердечника на форму рассчитанного профиля твердой пробки. Ширина твердой пробки уменьшается, если $A/\psi < 1$, остается постоянной, если $A/\psi = 1$, и увеличивается при $A/\psi > 1$. Все эти случаи наблюдались экспериментально. Увеличение ширины твердой пробки означает, что уменьшение глубины канала оказывает большее влияние, чем интенсивность плавления. Такая ситуация часто возникает на участках червяка с коническим сердечником, следующим за зоной питания с постоянной глубиной канала. Таким образом, в начале конического участка $X < W$, и увеличение X не вызывает колебаний производительности и не нарушает механизм плавления с принудительным удалением расплава. Если же плавление начинается на участке червяка с коническим сердечником и $A/\psi > 1$, то может оказаться, что устойчивое плавление по указанному механизму не удастся реализовать. В этих условиях плавление может происходить по другому, упоминавшемуся ранее механизму, например за счет диссипативного плавления—смешения. К сожалению, до настоящего времени отсутствует исчерпывающая информация по этим альтернативным механизмам плавления, а теоретические методы, позволяющие предсказать тот или иной механизм плавления в каждом отдельном случае, пока не разработаны.

Лучшими условиями для плавления на участке червяка с коническим сердечником являются такие, при которых ширина твердой пробки остается примерно постоянной. Вполне допустимо также и умеренное увеличение ширины пробки. Результаты экспериментов по исследованию профиля пробки показаны на рис. 12.17—12.19. Как это следует из модели, во всех случаях ширина пробки в зоне питания (вплоть до 12 витка) непрерывно уменьшается; изменение наклона происходит в начале участка червяка с коническим сердечником (зона сжатия); при этом для полиамида наблюдались случаи закупорки, для ПЭВД — устойчивая и постоянная ширина пробки.



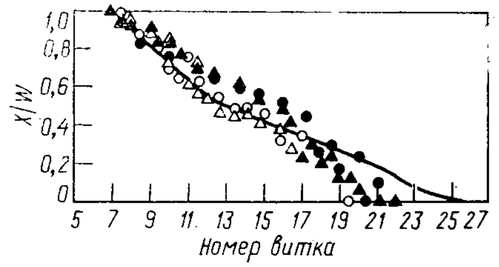
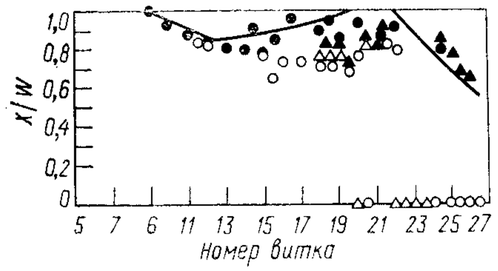


Рис. 12.16. Зависимость относительной ширины пробки X/W от нормированной длины зоны плавления z/Z_T для однозаходного червяка (цифры на кривых значения A/ψ).

Рис. 12.17. Сопоставление расчетных (кривая) и экспериментальных (точки) зависимостей продольного изменения относительной ширины пробки при экструзии ПВХ (параметры процесса: T_b = 190 °С; N = 30 об/мин; P = 5 680 МПа; G = = 48,6 кг/ч):

●, ▲ — относительная ширина пробки у поверхности цилиндра (максимум); ○, △ — относительная ширина пробки у сердечника червяка.

В зоне дозирования экспериментальные наблюдения неточны вследствие слишком малой ширины твердого слоя или в результате его разрушения. Эти особые условия плавления зависят от режима работы, конструкции червяка и свойств полимера. Профили пробки, показанные на рис. 12.17—12.19, рассчитаны с помощью модели, отличающейся от обсуждавшейся ранее только исключением некоторых упрощающих допущений. В частности, предположение о том, что расплав является ньютоновской жидкостью с постоянной вязкостью, заменено степенным законом, в который введен метод учета влияния температуры. Учтено также влияние радиального зазора между гребнем червяка и цилиндра и влияние кривизны винтового канала. Рис. 12.19 показывает, что в отдельных случаях простая ньютонов-



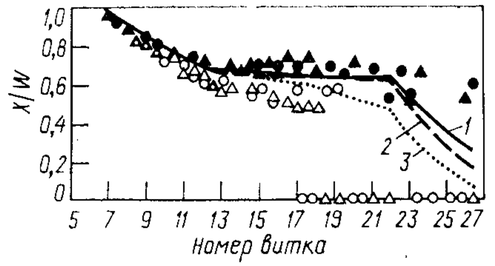


Рис. 12.18. Сопоставление расчетных (кривая) и экспериментальных (точки) зависимостей продольного изменения относительной ширины пробки при экструзии полиамида (обозначения те же, что на рис. 12.17; параметры процесса: T_b = 300 °С; N = 60 об/мин; P = 4260 МПа; G = 69,4 кг/ч).

Рис. 12.19. Сопротивление расчетного и определенного экспериментально (кривая *1*) при экструзии ПЭВД изменения ширины твердого слоя по длине червяка (обозначения те же, что на рис. 12.17); кривая *2* рассчитана на основании данных, представленных на рис. 12.3, кривая *3* — на основании упрощенной ньютоновской модели (параметры процесса: T_b = 150 °С; N = 60 об/мин; P = 4260 МПа; G = 61,6 кг/ч).

ская модель обеспечивает приемлемую точность расчета, хотя при этом интенсивность плавления оказывается несколько завышенной (ср. с Задачей 9.5). Отметим, что расчетная кривая приближается скорее к темным точкам (которые соответствуют измеренной ширине пробки у пленки расплава), а не к светлым, соответствующим ширине пробки у сердечника червяка. Как показали эксперименты, ширина пробки у сердечника червяка снижается в результате наличия циркуляционного течения в слое собравшегося перед стенкой расплава.

В описанной модели процесса плавления обоснованное беспокойство вызывает предположение о постоянстве вязкости, тогда как на самом деле следует ожидать значительного ее изменения вследствие существенного изменения температуры. Зависимость интенсивности плавления от диссипативного разогрева в случае степенной жидкости описывается уравнением (9.8-53). Соответствующее выражение для Ф, учитывающее теплопроводность, имеет вид

$$\Phi = \left\{ \frac{V_{bx}\rho_m U_2 \left[k_m (T_b - T_m) + U_1/2\right]}{2\left[C_s (T_m - T_{s0}) + C_m\bar{\theta} (T_b - T_m) + \lambda\right]} \right\}^{1/2} \tag{12.2-32}$$

а толщина пленки рассчитывается по уравнению

$$\delta = \left\{ \frac{\left[2k_m (T_b - T_m) + U_1\right] X}{V_{bx} U_2 \rho_m \left[C_s (T_m - T_{s0}) + C_m\bar{\theta} (T_b - T_m) + \lambda\right]} \right\}^{1/2} \tag{12.2-33}$$

Здесь U_2 описывается уравнением (9.8-49)

$$U_2 = 2\,\frac{1 - b' - e^{-b'}}{b'\,(e^{-b'} - 1)} \tag{12.2-34}$$

а b' — уравнением (9.8-41):

$$b' = -a\,(T_b - T_m)/n \tag{12.2-35}$$

U_1 определяется выражением * [ср. с уравнением (9.8-51)]

$$U_1 = 2m_0 V_j^{n+1}\delta^{1-n}\,\frac{(e^{-b'} + b' - 1)}{(b')^2}\left(\frac{b'}{1 - e^{-b'}}\right)^{n+1} \tag{12.2-36}$$

Выражение (12.2-36) для ньютоновской жидкости с постоянной вязкостью ($n = 1$, $\mu = m_0$, $a = 0$) сводится к μV_j^2. Итак, средняя температура пленки $\bar{\theta}$, описываемая уравнением (9.8-55), оказывается равна:

$$\bar{\theta} = \frac{b_1'/2 + e^{-b'}\,(1 + 1/b') - 1/b'}{b' + e^{-b'} - 1} \tag{12.2-37}$$

Модификации этой модели, учитывающие нелинейный температурный профиль в пленке расплава, влияние кривизны канала и зазора между гребнем червяка и цилиндра, представлены в работе [2] вместе с выражениями для расчета потребляемой мощности. Усовершенствованием модели плавления занимались авторы многочисленных работ [13, 23—28], однако их детальное обсуждение выходит за рамки настоящей книги.

* При $T_b > T_m$ значение $b' < 0$ и идентично A_4 в работе [2].

Пример 12.3. Плавление в червячных экструдерах

Геометрия червяка и параметры процесса экструзии ПЭВД (см. рис. 12.19) были приведены в Примере 12.2. Рассчитаем профиль твердой пробки, предполагая, что вязкость расплава описывается степенным законом и зависит от температуры, а профиль температур — линейный. Эффективная вязкость расплава в интервале интересующих нас температур и скоростей сдвига описывается выражением

$$\eta = 5{,}6\cdot 10^4 e^{-0{,}01\,(T-110)}\dot{\gamma}^{-0{,}655}$$

где η — неньютоновская вязкость, Па·с; T — температура, °С; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига, $с^{-1}$.

Плотность расплава полимера как функция давления и температуры подчиняется эмпирическому соотношению

$$\rho_m = 852{,}7 + 5{,}018\cdot 10^{-7}P - 0{,}4756T$$

где ρ_m — плотность, кг/м³; P — давление, Па; T — температура, °С.

Температура плавления полимера $T_m = 110$ °С; коэффициент теплопроводности $k_m = 0{,}1817$ Дж/(м·с·К); теплоемкость $C_m = 2{,}596$ кДж/(кг·К); плотность твердого полимера 915,1 кг/м³; его теплоемкость $C_s = 2{,}763$ кДж/(кг·К); насыпная плотность гранулированного полимера при атмосферном давлении 595 кг/м³; теплота плавления 129,8 кДж/кг.

Р е ш е н и е. В этом примере местоположение начала зоны плавления, начинающейся с седьмого витка, известно из экспериментальных данных. Следовательно, можно рассчитать профиль пробки, не определяя длину зоны задержки начала плавления. Сначала рассчитаем величину Ф из выражения (12.2-32). В выражении для Ф переменные U_1, U_2 и θ определим из уравнений (12.2-36), (12.2-34) и (12.2-37), а b' — из уравнения (12.2-35):

$$b' = \frac{-0{,}01\,(149 - 110)}{0{,}345} = -1{,}1304$$

Отсюда

$$U_2 = 2\,\frac{1 + 1{,}1304 - e^{1{,}1304}}{-1{,}1304\,(e^{1{,}1304} - 1)} = 0{,}814$$

Физический смысл полученного результата состоит в том, что объемный расход вынужденного течения в пристенном слое уменьшается в результате существования неоднородного температурного профиля в пленке, в которой одновременно проявляется и эффект уменьшения вязкости расплава под действием напряжений сдвига.

Скорость пробки вдоль оси канала определится из выражения (12.2-26):

$$V_{sz} = \frac{61{,}7/3600}{915{,}1\cdot 0{,}009398\cdot 0{,}05314} = 0{,}0408 \text{ м/с}$$

Скорость поверхности цилиндра составит:

$$V_b = \pi\cdot 1\cdot 0{,}0635 = 0{,}1995 \text{ м/с}$$

Абсолютное значение разности $V_b - V_{sz}$, рассчитанное из выражения (12.2-12а), равно:

$$V_j = (0{,}1995^2 + 0{,}0408^2 - 2\cdot 0{,}1995\cdot 0{,}0408\cdot\cos 17{,}65)^{1/2} = 0{,}161 \text{ м/с}$$

Для расчета U_1 по уравнению (12.2-36) надо одновременно решить уравнения (12.2-36) и (12.2-33):

$$U_1 = 2\cdot(5{,}6\cdot 10^4)\cdot 0{,}161^{1{,}345}\delta^{0{,}655}\,\frac{e^{1{,}1304} - 1{,}1304 - 1}{1{,}1304^2}\left(\frac{-1{,}1304}{1 - e^{1{,}1304}}\right)^{1{,}345} = 3163{,}8\delta^{0{,}655}$$

Среднее значение безразмерной температуры рассчитаем по уравнению (12.2-37):

$$\bar{\theta} = \frac{e^{1{,}1304}\,[1 - 1{,}1304^{-1}] + 1{,}1304^{-1} - 1{,}1304/2}{e^{1{,}1304} - 1{,}1304 - 1} = 0{,}700$$

При расчете по уравнению (12.2-33) возникают некоторые затруднения, вызванные тем, что плотность расплава зависит от давления и температуры. Давление ме-

няется вдоль винтового канала, что сближает поведение расплава в зоне плавления с его поведением в зоне дозирования. Однако в расчетах используем постоянное значение плотности при средней температуре $\bar{T} = 0{,}7 \cdot (49 - 110) + 110 \approx 137$ °С и среднем давлении 6,89 МПа. Таким образом, при $\rho_m = 791$ кг/м³ из уравнения (12.2-33) получаем:

$$\delta = \frac{[2 \cdot 0{,}1817\,(149 - 110) + U_1]\,X}{0{,}1995 \cdot \sin 17{,}65 \cdot 0{,}814 \cdot 791}\,[2763\,(110 - 24) + 129{,}8 \cdot 10^3 +$$

$$+ 2596 \cdot 0{,}638\,(149 - 110)] = 2{,}438 \cdot 10^{-4}\,[(14{,}17 + U_1)\,X]^{1{,}2}\,m$$

Далее рассчитаем U_1 и δ для нескольких значений X. Результаты представлены ниже:

X, м	U_1, Н/с	$\delta \cdot 10^4$, м
0,055	16,07	3,144
0,035	13,46	2,398
0,025	11,81	1,965

Отметим, что величина δ очень мала по сравнению с глубиной канала.

Из выражения (12.2-32) рассчитаем Ф:

$$\Phi = \left\{\frac{0{,}1995 \sin 17{,}65 \cdot 791 \cdot 0{,}814\,[0{,}1817\,(149 - 110) + 0{,}5U_1]}{2 \cdot 2763\,(110 - 24) + 129{,}8 \cdot 10^3 + 2596 \cdot 0{,}638\,(149 - 110)}\right\}^{1{,}2} =$$

$$= 4{,}7474 \cdot 10^{-3}\,(14{,}17 + U_1)^{1{,}2}\ \text{кг/(с} \cdot \text{м}^{1{,}5})$$

Сопоставление значений U_1, приведенных выше, с величиной 14,17 показывает, что тепловыделения за счет сил вязкого трения и количество тепла, подводимого вследствие теплопроводности, в этом случае примерно равны.

Так как плавление начинается в зоне питания, для расчета профиля пробки используют выражение (12.2-21). Плавление начинается у седьмого витка и оканчивается на 12,5 витка в конце участка зоны питания с постоянной глубиной канала. Поскольку Ф зависит от U_1, которое в свою очередь является функцией X, расчет проводят плановым методом. В данном примере будем считать, что один шаг расчета равен шагу червяка, и рассчитываем δ, U_2 и Ф при условиях, существующих в начале каждого шага. По более точной методике расчета оценку этих переменных производят в середине каждого шага. В данном примере в эти условия входит ширина пробки X, необходимая для расчета δ. Поэтому приходится использовать итерационные методы. Такую процедуру можно легко осуществить на ЭВМ. Величину ψ рассчитывают из уравнения (12.2-22), а значения U_1 и Ф находят интерполяцией данных, представленных выше (для интерполяции используется соотношение $\delta_1\delta_2 \approx \approx \sqrt{X_1/X_2}$). Результаты расчетов представлены ниже в табл. 12.1. При расчете профиля пробки по выражению (12.2-21) на первом шаге принимаем, что $X_1/W = 1$.

Таблица 12.1. Изменение ширины пробки в начале зоны плавления (цилиндрический сердечник)

Шаг расчета		Начальные условия на каждом шаге				X/W в конце шага
начало витка	конец витка	$X_1 \cdot 10^2$, м	U_1, Н/с	Ф, кг/(с·м^{1,5})	$\psi \cdot 10^3$	
7	8	5,416	15,99	0,0261	3,0006	0,934
8	9	5,06	15,64	0,0259	3,0862	0,871
9	10	4,717	15,28	0,0257	3,1173	0,810
10	11	4,389	14,71	0,0255	3,2616	0,752
11	12	4,074	14,14	0,0253	3,3521	0,697
12	12,5	3,774	13,79	0,0251	3,4617	0,670

Таблица 12.2. Изменение ширины пробки (конический сердечник)

Шаг расчета		Глубина канала		H_1/H_2	Начальные условия на каждом шаге				ψ/A	X/W в конце шага
начало витка	конец витка	начало H_1, мм	конец H_2, мм		$X_1 \cdot 10^2$, м	U_1, Н/с	Ф, кг/(с·м^{1,5})	$\psi \cdot 10^3$		
12,5	14,5	9,3980	8,0986	1,1604	3,628	13,61	0,025	3,519	1,030	0,667
14,5	16,5	8,0986	6,7993	1,1911	3,612	13,60	0,025	3,525	1,032	0,663
16,5	18,5	6,7993	5,4999	1,2362	3,592	13,57	0,025	3,534	1,034	0,658
18,5	20,5	5,4999	4,2005	1,3693	3,563	13,54	0,025	3,546	1,038	0,651
20,5	22,0	4,2005	3,2260	1,3020	3,525	13,49	0,025	3,562	1,042	0,643

На участке червяка с коническим сердечником используется, в принципе, тот же самый метод, но расчет профиля пробки производят по выражению (12.2-25). Конусность сердечника равна:

$$A = \frac{9{,}398 \cdot 10^{-3} - 3{,}226 \cdot 10^{-3}}{9{,}5 \cdot 6{,}35 \cdot 10^{-2}/\sin 19{,}51} = 3{,}4169 \cdot 10^{-3}$$

Результаты представлены в табл. 12.2.

От 22 до 26,5 витка расположен участок червяка с постоянной глубиной канала, для которого расчеты проводят по той же методике, что и в зоне питания. При этом в выражение (12.2-21) подставляют глубину винтового канала в зоне дозирования (см. табл. 12.3).

Долю нерасплавившегося полимера в выходящем из червяка экструдате (G_s/G) определяют из последнего значения отношения X/W:

$$\frac{G_s}{G} = \frac{(X/W)\,H\bar{W}V_{sz}\rho_s}{G} = \frac{0{,}158\,(5{,}385 \cdot 10^{-2})\,(3{,}226 \cdot 10^{-3})\,0{,}0408 \cdot 915{,}1}{67{,}1/3600} = 0{,}055$$

Такое количество нерасплавленного полимера вполне допустимо, поскольку наличие пакета сеток и конструкция головки обеспечивают дополнительные возможности для его плавления и смешения.

Сопоставление расчетного профиля пробки (пунктир) с экспериментальными данными приведено на рис. 12.19. Наконец, можно отметить довольно хорошее согласие теории с экспериментом. Исключение составляет лишь зона дозирования, в пределах которой в результате разрушения пробки экспериментальные данные имеют довольно большой разброс. Параболическое уменьшение ширины пробки на участке червяка с постоянной глубиной канала, резкое изменение наклона кривой, описывающей изменение ширины пробки, на входе в участок червяка с коническим сердечником, так же как примерно постоянная ширина пробки в пределах

Таблица 12.3. Изменение ширины пробки в конце зоны плавления (цилиндрический сердечник)

Шаг расчета		Условия в начале шага (глубина канала постоянна и равна 3,226 мм)				X/W в конце шага
начало витка	конец витка	$X_1 \cdot 10^2$, м	U_1, Н/с	Ф, кг/(с·м^{1,5})	$\psi \cdot 10^3$	
22	23	3,482	13,44	0,0249	3,580	0,502
23	24	2,720	21,14	0,0243	3,955	0,381
24	25	2,065	11,10	0,0238	4,448	0,279
25	26,5	1,511	10,02	0,0233	5,087	0,158

этого участка (что является результатом совместного воздействия конусности сердечника червяка и параметров процесса), — все это наблюдалось в экспериментах и было предсказано моделью. Сплошные кривые построены по данным, вычисленным по более точной модели, учитывающей влияние зазора между гребнем червяка и цилиндром, кривизну винтового канала (приблизительно компенсирующие друг друга в этом примере), нелинейное распределение температуры в пленке расплава и локальные изменения реологических параметров. Из данного примера видно, что расчеты с использованием относительно простой модели обеспечивают вполне приемлемые результаты.

Транспортировка расплава

В пластицирующем экструдере можно выделить два самостоятельные участка транспортировки. Первый участок расположен непосредственно за областью плавления; здесь можно применять модели, описанные в предыдущем разделе, без какой-либо модификации. Кроме того, транспортировка расплава происходит в слое расплава, который граничит с твердой пробкой. На этом участке ширина слоя по мере продвижения по каналу увеличивается. Более того, непрерывно увеличивается также и массовый расход находящегося перед толкающей стенкой расплава в результате притока расплава из пленки. Обе эти величины, а также средняя температура пленки расплава могут быть рассчитаны на основании модели плавления. Следовательно, модель движения расплава в зоне дозирования можно использовать для приблизительного расчета локального градиента давления и изменения температуры в пределах малых шагов расчета, используя средние значения локального расхода и локальную ширину слоя расплава [2, 27]. На рис. 12.20 представлены результаты таких расчетов. При этом предполагают, что процесс плавления оказывает сильное влияние на процесс нагнетания расплава, а возможное влияние последнего на плавление пренебрежимо мало. В действительности расплав, находящийся перед пробкой, сжимает ее и создает на ее поверхности тангенциальные напряжения, которые наряду с вязким трением в пленке расплава и силами трения, действующими у сердечника червяка и винтового канала, определяют распределение напряжений в твердой пробке передней стенки. Попытки такого анализа взаимодействия двух фаз, которые в принципе могут позволить прогнозировать деформационное поведение пробки, ее ускорение и разрушения, можно найти в работах [13, 28].

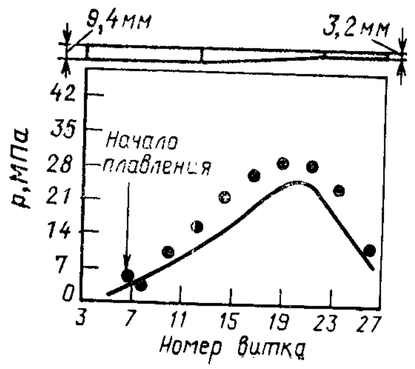
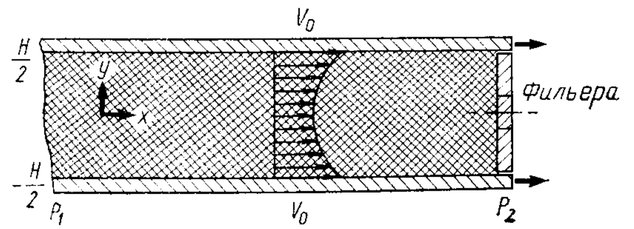


Рис. 12.20. Сопоставление расчетного и определенного экспериментально продольного распределения давлений при экструзии ПЭВД (диаметр червяка 6,35 см, $L/D = 26{,}5$; расчет проводили по методике, изложенной в работе [2]).

12.3. Экструдер Фаррела

Общей и хорошо известной особенностью всех элементарных стадий, которые можно выделить, рассматривая движение полимера в канале червяка,

Рис. 12.21. Распределение скоростей в слое расплава между двумя параллельными пластинами, движущимися с одинаковой скоростью V_0



является то, что они обусловлены тангенциальными силами, возникающими в результате относительного движения единственной движущейся поверхности — внутренней поверхности цилиндра. Твердые полимерные частицы транспортируются и сжимаются за счет фрикционных сил, возникающих на поверхности цилиндра; они плавятся с удалением расплава за счет вынужденного течения; при этом расплав сжимается и перемешивается. Другая важная поверхность канала — это поверхность «неподвижного» сердечника червяка, которая не выполняет никакой «полезной» рабочей функции и служит лишь геометрической границей, до некоторой степени даже снижающей эффективность элементарных стадий. В поисках лучшей конструкции, по-видимому, следует отказаться от традиционного червяка и разработать аппарат с двумя движущимися поверхностями, вызывающими вынужденное течение.

Рассмотрим элементарную насосную стадию, осуществляемую в заполненном материалом пространстве, образованном двумя параллельными пластинами (рис. 12.21), движущимися в положительном направлении оси x. Как и в предыдущем случае с одной движущейся пластиной, предположим, что по ходу течения установлено препятствие типа формующей головки, в которой происходит формование полимера. Пусть находящийся между пластинами материал обладает свойствами вязкой ньютоновской жидкости. В этом случае обе поверхности будут увлекать расплав к головке. Без особых затруднений, используя обычные упрощающие предположения, можно определить профиль скоростей между пластинами, который описывается уравнением

$$v(\xi) = V_0 - (1 - \xi^2)\frac{H^2}{8\mu}\frac{dP}{dx} \qquad (12.3\text{-}1)$$

где V_0 — скорость пластин; H — расстояние между пластинами, $\xi = 2y/H$.

Интегрируя, определим удельный расход q', приходящийся на единицу ширины канала:

$$q' = q'_d + q'_p = V_0 H - \frac{H^3}{12\mu}\frac{dP}{dx} \qquad (12.3\text{-}2)$$

Здесь q'_d и q'_p — расходы, обусловленные вынужденным потоком и потоком под давлением. Их отношение равно:

$$\frac{q'_p}{q'_d} = -\frac{H^2}{12\mu V_0}\frac{dP}{dx} \qquad (12.3\text{-}3)$$

Сравнивая уравнения (12.3-2) и (10.2-7), отметим, что, как и ожидалось, величина вынужденного потока оказалась удвоенной.

Следовательно, уравнения (12.3-3) и (10.2-7) отличаются друг от друга на коэффициент, равный двум. Увеличение вынужденного потока означает существенное увеличение нагнетающей способности. Количественную оценку нагнетающей способности получают, сравнивая увеличение давления, предсказанное по уравнениям (10.2-7) и (12.3-2), при равном массовом расходе $q = q'$, одинаковых вязкости и скорости пластин и соответствующем оптимальном значении H. Максимальный градиент давления в этих условиях в примере с одной движущейся пластиной равен $(dP/dx)_{max} = 6\mu V_0^3/27q^2$ (см. разд. 10.2). Аналогично из уравнения (12.3-2) получим, что для данных q' и V_0 максимальный градиент давления для $H = 3q'/2V_0$ (т. е. $q'/q'_d = 2/3$) равен $(dP/dx)'_{max} = 48\mu V_0^3/27q^2$. Таким образом выражение

$$\frac{(dP/dx)'_{max}}{(dP/dx)_{max}} = \frac{48\mu V_0^3/27q^2}{6\mu V_0^3/27q} = 8 \qquad (12.3\text{-}4)$$

указывает на восмикратное увеличение нагнетательной способности.

Существует, однако, другое коренное различие между моделями с одной и двумя движущимися пластинами. Оно проявляется в распределении скоростей сдвига. Распределение скоростей сдвига, определенное из уравнения (12.3-1) в случае двух движущихся пластин, равно

$$\dot{\gamma}'(y) = \left| \frac{y}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \right| \qquad (12.3\text{-}5)$$

в случае одной движущейся пластины

$$\dot{\gamma}(y) = \left| \frac{V_0}{H} + \frac{y}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \right| \qquad (12.3\text{-}6)$$

(Отметим, что $y = 0$ — центральная точка между пластинами.) Очевидно, что скорость сдвига не зависит от скорости пластин, если обе пластины движутся с одинаковой скоростью, и скорость сдвига возрастает с увеличением скорости пластины, если одна пластина движется относительно другой. В первом случае, когда $\Delta P = 0$, т. е. при условии существования только вынужденного течения (пробковое течение), скорость сдвига и, следовательно, диссипативные тепловыделения равны нулю, тогда как в последнем случае даже при наличии чисто вынужденного течения механическая энергия непрерывно переходит в тепло с интенсивностью $\mu (V_0/H)^2$. Практическим следствием этих различий является то, что машины, работающие по принципу относительного движения поверхностей (червячные экструдеры), имеют верхние границы скорости, что обусловлено чувствительностью полимера к тепловой и сдвиговой деструкции. Действительно, при конструировании экструдеров это ограничение заставляет увеличивать длину винтового канала для получения нужного давления экструзии. Поэтому машина, работа которой основана на принципе движения двух поверхностей с равными скоростями, более эффективна с точки зрения генерирования давления, чем машина с одной движущейся поверхностью (при равных V_0 и q'), и производительность ее может быть значительно увеличена в связи с отсутствием верхнего теоретического предела для значения V_0.

Вернемся теперь к элементарной стадии смешения и перепишем уравнение (12.3-1) с помощью уравнения (12.3-3) следующим образом:

$$\frac{v(\xi)}{V_0} = 1 + \frac{3}{2} \frac{q'_p}{q'_d} (1 - \xi^2) \qquad (12.3\text{-}7)$$

На рис. 12.22 приведено несколько рассчитанных профилей скоростей при различных значениях отношения q'_p/q'_d. При увеличении давления отношение $q'_p/q'_d < 0$ уменьшается ($|q'_p/q'_d|$ увеличивается), как следует из уравнения (12.3-3). Для закрытого выхода ($q'_p/q'_d = -1$) на рис. 12.22 показано, что интенсивное циркуляционное течение, возникающее между двумя параллельными пластинами, напоминает такой же поток в экструдерах с двумя зацепляющимися червяками. Жидкость увлекается вперед к выходу обеими поверхностями и течет обратно в центре зоны $(-\sqrt{1/3} < \xi < \sqrt{1/3})$. Для $q'_p/q'_d = -2/3$ скорость в центре зоны равна нулю, и встречное течение полностью отсутствует. Профиль скоростей, при котором для заданного расхода q и скорости V_0 развивается максимальное давление, соответствует $q'_p/q'_d = -1/3$ (или $q'/q'_d = 2/3$). Наконец, при $q'_p/q'_d = 0$ имеет место ожидаемое стержневое течение.

Из изложенного выше следует, что в такой конструкции хорошее ламинарное смешение обеспечивается при условиях, в которых процесс перекачивания становится менее эффективным.

Можно показать, что при осуществлении и других элементарных стадий аппарат, работающий по принципу двух движущихся поверхностей, обладает очевидными преимуществами. При транспортировке твердого полимера, как и при перекачивании расплава, наличие двух увлекающих поверхностей приводит к увеличению производительности транспортировки. Рассматривая элементарную стадию плавления, мы установили, что единственным высокоэффективным механизмом плавления является плавление при нагревании за счет теплопроводности с принудительным удалением расплава вынужденным течением. Логично предполагать, что плавление полимера между двумя параллельными движущимися пластинами будет сопровождаться интенсивным удалением расплава (рис. 12.23). Дополнительным преимуществом в этом случае является малая продолжительность пребывания расплава в аппарате, так как только что расплавленный полимер быстро поступает к головке. Вспомним, что

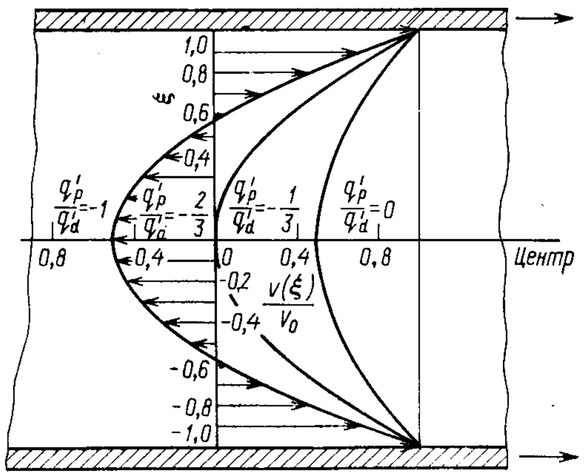


Рис. 12.22. Профили скоростей, рассчитанные по уравнению (12.3-7), для разных значений q'_p/q'_d.

в обычных одночервячных экструдерах расплав образуется в начале зоны плавления и находится в экструдере длительное время.

Таким образом, рассматривая основные механизмы элементарных стадий, можно сделать вывод о том, что в аппарате с двумя движущимися поверхностями с высокой эффективностью могут быть осуществлены все эти стадии. Проблема заключается в поиске реального конструктивного решения, в котором можно было бы воплотить принцип двух параллельных движущихся пластин. Пути поиска такой конструкции далеко не очевидны и требуют изобретательного, творческого мышления. Однако и в этом случае (так же, как и в разд. 10.3, где мы проследили эволюцию принципа параллельных пластин с одной неподвижной вплоть до конструкции червячного экструдера) понимание основных механизмов элементарных стадий может оказать большую помощь в конструировании реального аппарата. Этот аппарат можно представить в виде червячного экструдера, витки червяка которого не связаны с сердечником и образуют спираль, свободно вращающуюся в зазоре между внешним и внутренним цилиндром. Внешний и внутренний цилиндры могут вращаться в одном направлении, однако более предпочтительным является вариант, при котором спираль вращается в противоположном направлении между неподвижными цилиндрами. Теоретически такой аппарат должен иметь значительно более высокую производительность по сравнению с обычным червячным экструдером. Однако возникает много трудностей при передаче энергии через такую спираль, которая может деформироваться и скручиваться. Тем не менее производятся питатели такой конструкции для подачи гранулированных полимеров [29].

Другим возможным решением проблемы является использование в качестве наружной поверхности валов, образующих, по сути дела, двухвалковые вальцы (см. разд. 10.5). На рис. 10.12 показана схема такого процесса. Недостатком данной конструкции является ограниченная длина зоны, в которой создается давление, а также наличие контакта между атмосферным воздухом и расплавом полимера.

Одним из возможных вариантов создания аппарата с непрерывно движущимися поверхностями является использование вращающихся дисков. Мы уже сталкивались с тремя типами машин, работающих по этому принципу; это экструдер нормальных напряжений, экструдер со скользящим основанием и плоскоспиральный экструдер. Однако во всех этих аппаратах движущейся является только одна поверхность. В качестве двух движущихся поверхностей можно использовать два диска, связанные между собой валом и помещенные в цилиндрический корпус (рис. 12.24). Как и в червячных экструдерах, одно отверстие в цилиндре служит для питания твердым полимером, а другое — для выхода расплава. Если расположить блок каналов последовательно на неподвижном корпусе, отделяющем вход от выхода, то давление будет развиваться у задней стенки блока, а полимер потечет по направлению к входу в головку. Эта конструкция представляет собой структурный элемент дискового аппарата, созданного и исследованного Тадмором, Голдом и Валсамисом [30—32].

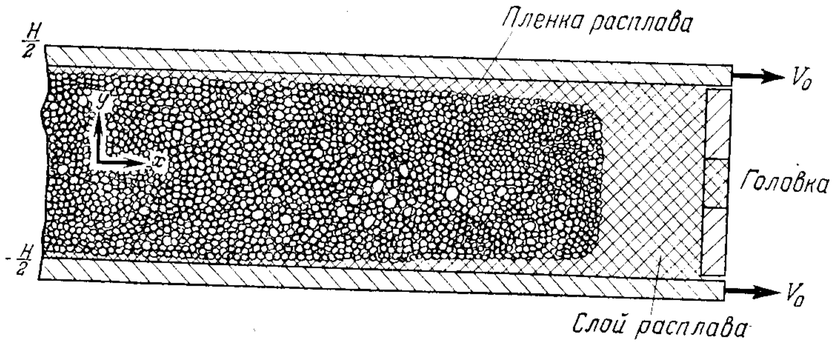
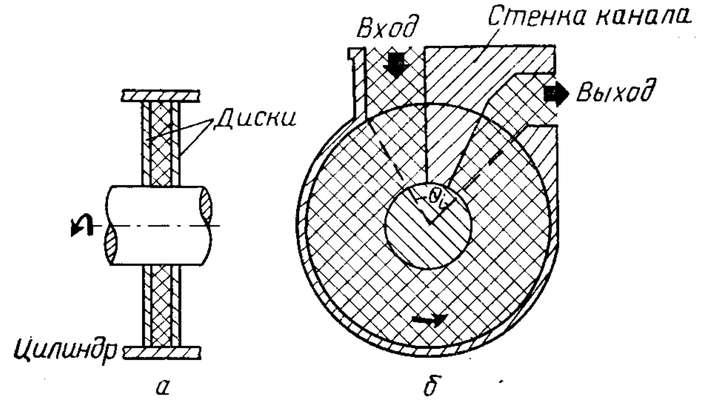


Рис. 12.23. Плавление между двумя параллельными пластинами, движущимися с одинаковой скоростью.

Рис. 12.24. Схема структурного элемента двухдискового экструдера «Дископэк» [30—32]:

а — два диска, укрепленные на валу и образующие кольцевой канал; *б* — вход в кольцевой канал и выход из него, образованные выступом корпуса.



В описанной конструкции длина канала ограничена периметром дисков. Здесь мы не можем изгибать канал и неограниченно увеличивать его длину, как в червячном экструдере. Однако можно использовать пакет последовательно соединенных дисков для наращивания давления. Блок параллельно расположенных камер обеспечивает бóльшую гибкость процесса и увеличивает производительность.

Ранее отмечалось, что можно увеличить экстенсивное смешение, ограничив производительность и стимулируя циркуляционное течение, в то время как интенсивное смешение можно стимулировать наличием малых зазоров между блоком канала на поверхности дисков (при порционном либо непрерывном смешении) или располагая в канале различные вспомогательные перемешивающие устройства. Такие вспомогательные блоки можно использовать, как и в червячной экструзии [30—32], для удаления газообразных продуктов.

Задачи

12.1. Анализ процесса экструзии расплавов. Рассмотрим процесс экструзии (см. рис. 12.1) при гранулировании расплава с производительностью 8000 кг/ч. Червяк имеет зону гомогенизации, диаметр червяка 40 см, $L/D = 12$, сечение канала червяка — прямоугольное, шаг — диаметральный. Зона питания состоит из 13 витков глубиной 7,5 см, зона гомогенизации — из 6 витков глубиной 2,5 см. Ширина гребня витка составляет 3 см, зазор между гребнем витка и поверхностью цилиндра пренебрежимо мал. Наличием в головке экструдера решетки и пакета сеток пренебрегаем. Головка состоит из плоской фильеры с 1000 отверстий, форма отверстий показана на рис. 12.1, $l_1 = l_2 = l_3 = 1$ см, $R_1 = 0{,}5$ см, $R_2 = 0{,}25$ см. Экструдируемый полимер представляет собой несжимаемую ньютоновскую жидкость с вязкостью 10^3 Па·с и плотностью 0,75 г/см^3.

Рассчитать: 1) скорость вращения червяка, необходимую для получения заданной производительности и давления в головке; 2) мощность; 3) среднюю деформацию сдвига и время пребывания в экструдере; 4) если предположение об изотермическом характере процесса удовлетворяется, то оценить минимальный размер цилиндрического отверстия в зоне загрузочного бункера для подачи расплава под действием силы тяжести. (*Ответ*: 1) 34,7 об/мин; 2) 116,711 кВт; 3) $\bar{\gamma} = 3750$; $\tau = 70{,}9$ с; 4) $R_{..} = 0{,}179$ м).

12.2. Суперпозиционный поправочный коэффициент *. Суммируя вынужденный поток и поток под давлением ньютоновской жидкости между параллельными пластинами (или концентрическими цилиндрами) ** в изотермических условиях, получим выражение расхода, которое представляет собой линейную сумму двух независимых переменных, одна из которых относится к вынужденному потоку, а другая — к потоку, под давлением: $Q = Q_d + Q_p$.
Первая превращается в ноль, когда скорость движения пластины равна нулю, а вторая — при отсутствии градиента давления.

а) Объясните на основе физических и математических представлений, почему решение аналогичной задачи по течению неньютоновской жидкости, подчиняющейся, например, степенному закону, не приводит к получению точно таких же уравнений.

б) Суперпозиционный поправочный коэффициент можно представить в виде

$$Q = \varepsilon \left(Q_d^* + Q_p^*\right)$$

где Q_p^* и Q_d^* соответствуют гипотетическим вынужденному потоку и потоку под давлением: каждый из них рассчитан для жидкости, подчиняющейся степенному закону, исходя из предположения, что другой равен нулю. Таким образом, $Q_d^* = Q_d$ — выражение только для вынужденного потока, а Q_p^* — выражение только для потока под давлением степенной жидкости. Покажите, что ε при течении между параллельными пластинами является функцией только Q/Q_d и n. Ограничьте ваш анализ только положительным градиентом давления и отсутствием экстремума на профиле скоростей.

в) Объясните, как, используя только обобщенную кривую ε, можно рассчитать градиент давления для данной геометрии, профиль скоростей и массовый расход.

12.3. Модель червячной экструзии ньютоновской жидкости в изотермических условиях. Предполагая, что глубина мелких каналов постоянна и зазор между гребнем червяка и поверхностью цилиндра незначителен, используйте уравнение (12.1-3) для получения выражения: 1) максимального увеличения давления при закрытом выходе; 2) оптимальной глубины канала для максимального увеличения давления при данном расходе; 3) оптимальной глубины канала и оптимального угла подъема винтового канала червяка для получения максимального расхода при постоянной скорости вращения червяка (предполагая, что расход через головку описывается уравнением $Q = K_d\,(\Delta P/\mu)$; глубины канала для минимальной скорости вращения червяка при данном расходе; 4) чему равно отношение Q/Q_d в п. 2?

12.4. «Вязкое» уплотнение. Вертикальные экструдеры, в которых питающая зона червяка выступает наверх в загрузочный бункер и привод которых связан с зоной дозирования червяка в нижней части, имеют много преимуществ (например, эффективное питание и высокий коэффициент использования крутящего момента). Однако при этом возникают проблемы, связанные с высоким давлением расплава у нижнего конца червяка, который одновременно играет роль приводного вала. Вал вращается в подшипниках скольжения. В зазоре между валом и подшипником может происходить утечка полимера. Одним из способов уменьшения или полного устранения утечки является нарезка на валу витков обратной резьбы, которая возвращает поступающий в зазор расплав обратно в экструдер в зону высокого давления. Этот способ уплотнения зазора в подшипнике скольжения называется вязким динамически уплотнением. Такую конструкцию можно представить в виде двух экструдеров, соединенных «голова к голове». Главный экструдер имеет определенную пропускную способность и создает давление P; в то же время динамическое

* *Tadmor Z., Klein I.*, Engineering Principles of Plasticating Extrusion, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1970, p. 323.

** *Tadmor Z.*, Non-Newtonian Tangential Flowin Cylindrical Annuli, Polym. Eng. Sci., **6**, 203 (1966).

уплотнение, если утечки не происходит, создает такое давление P при условии, что его производительность равна нулю.

Рассчитать: динамическое уплотнение для вала диаметром 5,08 см, предотвращающее утечку при $P \approx 142$ МПа (предположим, что условия изотермические, а вязкость ньютоновской жидкости $7{,}1 \cdot 10^4$ Па·с).

12.5. Транспортировка гранул полиамида в червячном экструдере. Рассмотрим червяк диаметром 5,057 см с шагом винтового канала 5,08 см, диаметром сердечника 3,493 см и шириной гребня червяка 0,5 см; насыпная плотность 0,475 г/см^3, коэффициент трения 0,25.

Принимая, что приращение давления отсутствует, рассчитать производительность зоны питания (г/об) при следующих условиях: а) трение между червяком и гранулами полностью отсутствует; б) отсутствует трение между гранулами и стенками канала червяка; в) отсутствует трение между гранулами и передней стенкой канала червяка; г) трение присутствует на всех соприкасающихся с гранулами поверхностях; д) сравните экспериментально полученную Дарнеллом и Молом * скорость транспортировки 14,9 г/об с вашим результатом. Проведите обсуждение.

12.6. Профиль пробки в червячных экструдерах. Определите профиль пробки и продолжительность плавления ПЭНП, перерабатываемого в экструдере с однозаходным червяком диаметром 6,35 см (шаг диаметральный), имеющим следующие характеристики, при следующих условиях: зона питания состоит из 3,5 витка глубиной 1,27; зона сжатия с постоянной величиной конусности и сердечника состоит из 12 витков; зона дозирования состоит из 12 витков глубиной 0,318 см; ширина гребня витка 0,635 см: зазор между гребнем витка и поверхностью цилиндра незначителен. Параметры процесса: частота вращения червяка 82 об/мин, температура цилиндра 150 °С, производительность 54,4 кг/ч. Используйте показатели физических свойств полимера из Примера 12.3 и предположите, что плавление начинается за один виток до конца зоны питания. (*Ответ*: В конце зоны питания $X/W = 0{,}905$, в конце зоны сжатия $X/W = 0{,}023$.)

12.7. Экструдер с вращающимся винтовым каналом. Канал червяка образует спираль. Экструдер состоит из винтового канала, свободно вращающегося на валу. Различие между этим «экструдером» и обычным заключается в том, что сердечник червяка неподвижен относительно стенок канала червяка и относительно цилиндра.

а) Постройте теоретическую модель нагнетания (эквивалентную простой модели одночервячной экструзии расплава, подчиняющегося закону Ньютона).

б) Постройте теоретическую модель плавления (эквивалентную простой модели одночервячной экструзии расплава, описываемого законом Ньютона).

в) Постройте теоретическую модель транспортировки твердых гранул полимера.

г) Как сопоставить результаты, полученные при моделировании экструдера с вращающимся каналом и обычного червячного экструдера одинакового размера?

д) Обсудите конструктивные особенности экструдера с вращающимся каналом.

12.8. Моделирование процесса червячного возвратно-поступательного литья под давлением **. Дать анализ процесса червячного возвратно-поступательного литья под давлением на основании уравнений, описывающих элементарные стадии, и предложить метод построения теоретической модели этого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. L. Booy*, «Influence of Oblique Channel Ends on Screw Pump Performance», Polym. Eng. Sci., **7**, 5—16 (1967).
2. *Z. Tadmor and I. Klein*, Engineering Principles of Plasticating Extrusion, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970 (a) p. 234; (b) p. 310; (c) p. 328; (d) Chapters 6, 8; (e) p. 186; (f) p. 90; (g) p. 133.
3. *R. M. Griffith*, «Fully Developed Flow in Screw Extruders», Ind. Eng. Chem. Fundam., **1**, 180—187 (1962).
4. *H. Zamodits and J. R. A. Pearson*, «Flow of Polymer Melts in Extruders. Part I.

* *W. H. Darnel, E. A. Mol.* Solids Conveying Extruders, Soc. Plast. Engs. J., **12**, 20—28 (1956).

** *Donovan R. C., Thomas D. E., Leversen L. D.*, An Experimental Study of Plasticating in a Reciprocating Screw-Injection Molding Machines, Polym. Eng. Sci., **11**, 353 (1971); *Lipshitz S. D., Lavie R., Tadmor Z.*, A Melting Model for Reciprocating Screw-Injection Molding Machines, Polym. Eng. Sci., **14**, 553 (1974).

The Effect of Transverse Flow and of Superposed Steady Temperature Profile», Trans. Soc. Rheol., **13**, 357 (1969).
5. *B. Martin, J. R. A. Pearson, and B. Yates*, «On Screw Extrusion, Part I. Steady Flow Calculations», University of Cambridge, Department of Chemical Engineering, Polymer Processing Research, Center, Report No. 5, 1969.
6. *S. Middleman*, «Flow of Power Law Fluids in Rectangular Ducts», Trans. Soc. Rheol., **9**, 83 (1965).
7. *I. Klein and Z. Tadmor*, Computer Programs for Plastics Engineers», I. Klein and D. I. Marchall, eds., Reinhold, New York, 1968, Chapter 6.2.
8. *R. E. Colwell and K. R. Nicholls*, «The Screw Extruder», Ind. Eng. Chem., **51**, 841—843 (1959).
9. *B. H. Maddock*, «A Visual Analysis of Flow and Mixing Extruder Screws», Technical Papers, Vol. V, 15th Annual Technical Conference, Society of Plastics Engineers, New York, January 1959; also Soc. Plast. Engs. J., **15**, 383 (1959).
10. *L. F. Street*, «Plastifying Extrusion», Int. Plast. Eng., **1**, 289 (1961).
11. *Z. Tadmor, I. J. Duvdevani, and I. Klein*, «Melting in Plasticating Extruders — Theory and Experiments», Polym. Eng. Sci., **7**, 198—217 (1967).
12. *G. Menges and P. Klenk*, «Melting and Plasticating of Unplasticized PVC Powder in the Screw Extruder», Kunststoffe (German Plastics), **57**, 598—603 (1967).
13. *J. T. Lindt*, «A Dynamic Melting Model for Single Screw Extruders», Polym. Eng. Sci, **16**, 284—291 (1976).
14. *I. Kacir and Z. Tadmor*, «Solids Conveying in Screw Extruders. Part III. The Delay Zone», Polym. Eng. Sci., **12**, 307—395 (1972).
15. *W. H. Darnell and E. H. J. Mol*, «Solids Conveying in Extruders», Soc. Plast. Engs. J., **12**, 20—28 (1956).
16. *E. Broyer and Z. Tadmor*, «Solids Coveying in Screw Extruders. Part I. A Modified Isothermal Model», Polym. Eng. Sci., **12**, 12—24 (1972).
17. *K. Schneider*, «Technical Report on Plastics Processes in the Feeding Zone of an Extruder» (in German), Institute of Plastics Processing (IKV), Aachen, 1969.
18. *Z. Tadmor and E. Broyer*, «Solids Conveying in Screw Extruders. Part II. Non-Isothermal Model», Polym. Eng. Sci., **12**, 378—386 (1972).
19. *J. G. A. Lovegrove and J. G. Williams*, «Solids Conveying in Single Screw Extruders — The Role of Gravity Forces», J. Mech. Eng. Sci., **15**, 114—122 (1973); also ibid., 195—199.
20. *J. G. A. Lovegrove and J. G. Williams*, «Pressure Generation Mechanism in the Feed Section of Screw Extruders», Polym. Eng. Sci., 589—594 (1974).
21. *C. I. Chung*, New Ideas About Solids Conveying in Screw Extruders», Soc. Plast. Engs. J., **26** (5), 32—44 (1970).
22. *Z. Tadmor*, «Fundamentals of Plasticating Extrusion», I. A. Theoretical Model for Melting», Polym. Eng. Sci., **6**, 185—190 (1966).
23. *C. I. Chung*, «A New Theory for Single Extrusion. Part I and Part II. Mod. Plast., **45**, 178 (1968).
24. *D. R. Hinrich and L. U. Lilleleht*, «A Modified Melting Model for Plasticating Extruders», Polym. Eng. Sci., **10**, 268—278 (1970).
25. *R. C. Donovan*, «A Theoretical Melting Model for Plasticating Extruders», Polym. Eng. Sci., **11**, 247—257 (1971).
26. *J. R. Vermeulen, P. G. Scargo, and W. J. Beek*, «The Melting of a Crystalline Polymer in a Screw Extruder», Chem. Eng. Sci., **26**, 1457—1465 (1971).
27. *I. R. Edmundson and R. T. Fenner*, «Melting of Thermoplastics in Single Screw Extruders», Polymer, **16**, 48—56 (1975).
28. *J. Shapiro, A. L. Halmos, and J. R. A. Pearson*, «Melting in Single Screw Extruders», Polymer, vol. 17, No. 10, 905—918 (oct. 1976).
29. *G. Schenkel*, Plastics Extrusion Technology and Theory, Illife Books, London, 1966.
30. *Z. Tadmor*, «Method and Apparatus for Processing Polymeric Materials», Patents to be issued for Farrel Co. Division of USM.
31. *Z. Tadmor, P. Hold and L. Valsamis*, «Method Apparatus for Processing Polymeric Materials», pending patent applications for Farrel Co. Division of USM.
32. *Z. Tadmor, P. Hold, and L. Valsamis*, «A Novel Polymer Processing Machine Theory and Experiments» — 37th Soc. of Plastics Eng., Annual Technical Conference, New Orleans, 1979, pp. 193—204. P. Hold, Z. Tadmor, and L. Valsamis, «Application and Design of a Novel Polymer Processing Machine», ibid., pp. 205—211.

Часть IV
ФОРМОВАНИЕ

Глава 13
ФОРМУЮЩИЙ ИНСТРУМЕНТ

В процессах экструзии полимеров формующие инструменты используют для придания продавливаемому через них потоку расплава заданного поперечного сечения. Формующие инструменты устанавливают на выходе из пластицирующего или транспортирующего расплав оборудования. Обычно они состоят из трех функциональных и геометрических зон: 1) коллектор, служащий для распределения потока расплавленного полимера по каналу, поперечное сечение которого подобно поперечному сечению готового изделия; 2) подводящий канал, направляющий расплав к выходному отверстию головки; 3) формующие «губки» — конечный участок формующего канала, придающий потоку расплава форму готового изделия и исключающий влияние неодинаковой предыстории различных мест потока.

На рис. 13.1 на примере листовальной головки схематически показаны все перечисленные зоны. Изменяя сечение коллектора и подводящих каналов, можно обеспечить выполнение только что сформулированных задач — равномерное распределение расплава и подачу его к формующей щели под одинаковым давлением.

Незначительное регулирование размеров выходной щели головки бывает часто необходимо для корректировки перепада температур по длине головки, а также для компенсации деформации головки под действием давления расплава.

При конструировании головок необходимо обеспечить возможность формования изделий с заданным профилем поперечного сечения при определенной величине допускаемых отклонений и при максимально возможной производительности. В этой главе обсуждаются обе задачи. При рассмотрении стабильности размеров формуемого изделия необходимо различать два типа неоднородностей, возникающих при экструзионном формовании: а) нестабильность размеров изделий в продольном направлении, т. е. вдоль оси z (рис. 13.2, *а*); б) нестабильность размеров изделий в поперечном направлении (перпендикулярно оси машины), т. е. вдоль оси X (рис. 13.2, *б*).

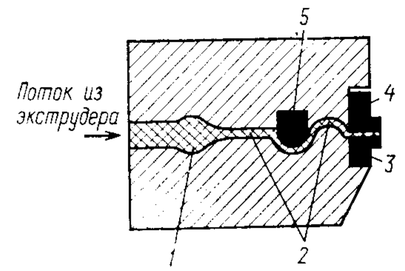


Рис. 13.1. Схема листовальной головки:

1 — коллектор; *2* — подводящий канал; *3* — нерегулируемая губка; *4* — регулируемая губка; *5* — дроссель.

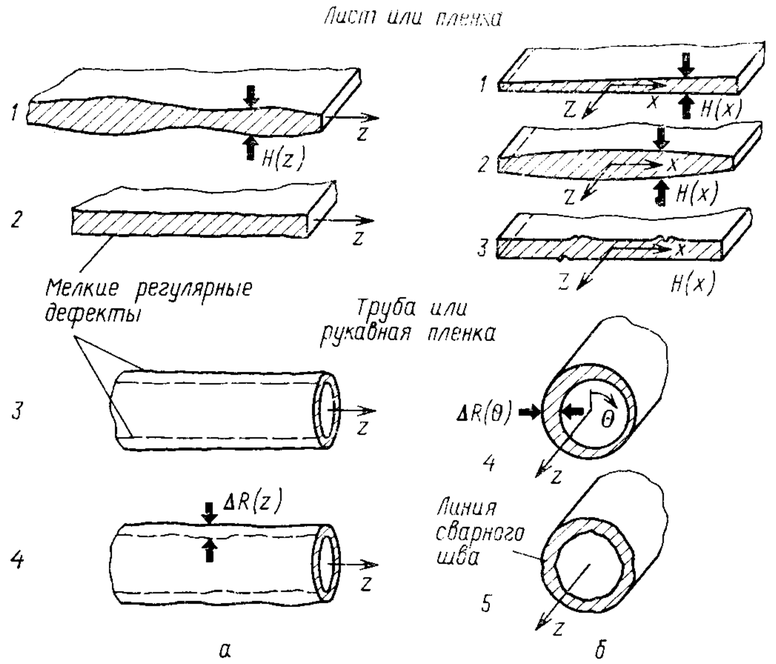


Рис. 13.2. Дефекты изделия, полученного экструзионным формованием в продольном (*а*) и в поперечном (*б*) направлениях. Пояснения в тексте.

Причины нестабильности размеров могут быть различными. Основная причина появления отклонений типа «а» заключается в непрерывных флуктуациях температуры, давления и состава (при экструзии композиций) расплава. Отклонения в размерах типа «б» обычно связаны с дефектами конструкции головки. В разд. 7.13 отмечалось, что способность системы к демпфированию поступающих на вход композиционных неоднородностей определяется видом функции распределения времен пребывания (РВП). Трудно ожидать, что узкие функции РВП, типичные для существующего в головках, потока под давлением будут существенно уменьшать концентрационную или температурную неоднородность за счет смешения. Следовательно, на входе в головку необходимо обеспечить достаточно высокую стабильность температуры и давления, которая определяется конструкцией установленного перед головкой пластицирующего и транспортирующего расплав оборудования. Неправильно организованная транспортировка твердых частиц полимера, разрушение пробки, неполное плавление, малоэффективное смешение или его отсутствие вследствие чрезмерной глубины канала в зоне гомогенизации, отсутствие смесительных или фильтрующих устройств может привести к значительным колебаниям температуры и давления поступающего к головке расплава. Примеры допустимых и недопустимых колебаний температуры и давления расплава ПЭНП на входе в головку приведены на рис. 13.3.

Величина допустимых колебаний зависит от типа изготавливаемых изделий, характера температурной зависимости вязкостных и

высокоэластических свойств расплава. При этом размерная стабильность изделия и максимальная производительность являются конкурирующими факторами (см. рис. 13.3), т. е. при данных технологических параметрах более высокая производительность обычно достигается за счет ухудшения продольной однородности изделий. Кроме того, существует критическая величина производительности, обусловленная наступлением режима дробления расплава. Это явление, характерное для всех полимеров, рассматривается в разд. 13.2. Дробление расплава всегда приводит к возникновению дефектов экструдата в продольном направлении. Именно поэтому указанное явление ограничивает возможное увеличение производительности при экструзионном формовании. Эти дефекты (неоднородности) могут усиливаться или ослабляться в зависимости от плавности сопряжения друг с другом каналов головки.

Кроме того, продольные дефекты экструдата, могут быть обусловлены либо конструкцией головки (например, наличием застойных зон, в которых расплав периодически застаивается, а затем устремляется к выходу), либо нестабильностью последующих технологических операций (таких, как ориентационная вытяжка или охлаждение).

Появление неоднородности размеров экструдата в поперечном направлении может быть обусловлено плохой конструкцией головки, а также присуще головкам определенных типов. Можно назвать несколько причин появления неоднородности размеров, показанных на рис. 13.2, *б*: неудачная конструкция какой-либо из трех зон головки (рис. 13.2, *б*, *1*—*4*), неудовлетворительное регулирование температур стенок головки (рис. 13.2, *б*, *1*, *2*, *4*); деформация стенок головки под действием давления (рис. 13.2, *в*, *2*) и, наконец, наличие препятствий потоку в каналах головки, используемых для крепления дорна (рис. 13.2, *б*, *5*). В принципе все типы дефектов, возникающих в поперечном направлении, можно устранить, используя подходящую конструкцию головки, разработанную на основании уравнений математической модели головки. В этой главе обсуждаются способы построения таких математических моделей и ограничения, возникающие при их использовании для описания течения в головках различного типа.

Однако прежде необходимо детально рассмотреть течение полимерных расплавов в капиллярах. Это обусловлено следующими

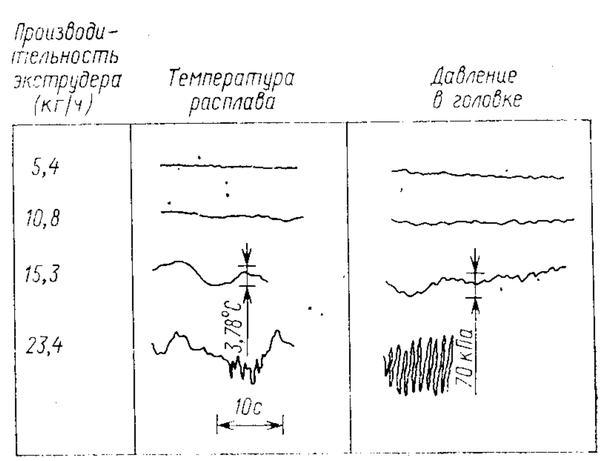


Рис. 13.3. Колебания истинной температуры расплава и давления на входе в головку при экструзии ПЭНП. Два последних варианта изменения параметров приводят к появлению продольных дефектов.

причинами: а) течение в капиллярах обладает теми же характерными особенностями, что и течение в формующей головке (течение на входе, установившееся течение и течение на выходе), поэтому закономерности, свойственные течению в капиллярах, могут быть обобщены для всех случаев течения под давлением; б) течение в капиллярах более глубоко изучалось реологами и инженерами, чем течение в каналах любой другой геометрической формы. Особое внимание будет уделено входовым эффектам, диссипативному разогреву, эластическому восстановлению экструдата и дроблению струи расплава.

Наконец, при обсуждении моделей течения в головках будут учтены результаты, представленные в разделах, посвященных течению в капиллярах, наряду с детальным рассмотрением течения в головках каждого типа. Модели течения в головке должны дать количественные ответы на вопросы такого типа: а) какова должна быть конструкция головки и каков будет перепад давлений при экструдировании трубы данного размера и постоянного сечения из определенного полимера с заданной скоростью; б) как зависит конструкция и потери давления от параметров процесса и реологических свойств расплава.

13.1. Течение в капиллярах

Схема устройства, используемого при исследовании течения в капиллярах, изображена на рис. 13.4. Для того чтобы падением давления в резервуаре можно было пренебречь *, отношение R_r/R должно быть больше 10. Однако радиус резервуара не может быть слишком большим, так как в противном случае время нагрева загруженного полимера будет очень длительным (см. табл. 9.1), а это неприемлемо при исследовании полимеров, легко подвергающихся термодеструкции (например, ПВХ).

Рассмотрим воздействия, которым подвергается расплав полимера при его истечении из резервуара через цилиндрический капилляр. В области входа (см. рис. 13.4) текущий расплав принимает форму сходящегося потока, при этом он подвергается значительному продольному ускорению, т. е. растягивается. При увеличении скорости течения, осевое ускорение тоже возрастает. В результате расплав становится все более упругим и, наконец, при резком растяжении может начать разрушаться. Если такого разрушения не происходит, то на расстоянии нескольких диаметров от входа в капилляр профиль скоростей полностью устанавливается. При капиллярном течении псевдопластичных жидкостей профиль скоростей имеет «плоскую» форму, а максимальные деформации сдвига возникают вблизи стенок капилляра. Если отношение L/R велико и скорость течения мала, то в центре потока расплава, текущего по капилляру, может происходить частичное восстановление деформации, накопленной на участке входа. В области выхода на расплав не действуют никакие внешние силы, и он находится под действием только внутренних напряжений. Поэтому в расплаве может развиться запаздывающее восстановление высокоэластической деформации, которое наряду с перестройкой профиля скоростей до прямоугольной формы приводит к высокоэластическому восстановлению экструдата.

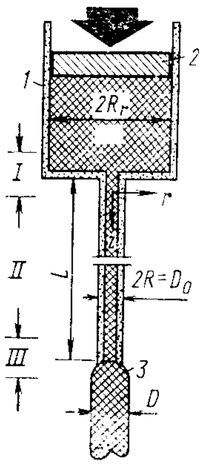


Рис. 13.4. Схема капиллярного вискозиметра:
I — резервуар; *2* — поршень; *3* — разбухший экструдат; *I* — область входа; *II* — область установившегося течения; *III* — область выхода.

* При точных вискозиметрических исследованиях это падение давления следует учитывать; давление в резервуаре нулевой высоты находят экстраполяцией.

Пример 13.1. Определение потерь входа в капиллярном вискозиметре (поправка Бэгли)

Если предположить, что имеет место полностью развившееся, установившееся изотермическое течение жидкости с постоянной плотностью, и давление в потоке не зависит от радиальной координаты, то приходим к заключению, что $-dP/dz = \Delta P/L$. Это условие, по-видимому, не выполняется на входе в капилляр, где течение имеет форму сходящегося потока и существуют дополнительные компоненты скорости v_r и градиенты скоростей (dv_z/dz, dv_r/dr и т. д.). Хотя форма линий тока в этой области точно не известна, тем не менее ясно, что для появления дополнительных градиентов скоростей в потоке вязкой или вязкоупругой жидкости необходимо более высокий перепад давлений. Схематически продольное распределение давления представлено на рис. 13.5 (кривая *а*). Таким образом, $-dP/dz = \Delta P/L^* = \Delta P/(L + ND_0)$, где $N > 0$ — входовая поправка, учитывающая потери входа, которая может быть определена экспериментально. Входовую поправку, или коэффициент Бэгли N [1], необходимо учитывать при расчете напряжений сдвига на стенке:

$$\tau_w^* = \frac{(P_0 - P_L)\,D_0}{4L^*} = \frac{D_0}{4}\,\frac{\Delta P}{L + ND_0} \qquad (13.1\text{-}1)$$

где τ_w^* — скорректированное напряжение сдвига на стенке для полностью установившегося течения.

Напряжение на стенке капилляра находим из выражения

$$\tau_w^* = -\eta\dot{\gamma}_{12}(R) = \eta\dot{\gamma}_w^* \qquad (13.1\text{-}2)$$

Из уравнения Рабиновича (6.7-9) получим:

$$\dot{\gamma}_w^* = \frac{3}{4}\,\Gamma + \frac{\tau^* d\Gamma}{d\tau_w^*}$$

где $\Gamma = 32Q/\pi D_0^3$.

Из уравнений для $\dot{\gamma}_w^*$ и τ_w^* видно, что $\tau_w^* = g(\Gamma)$.

Уравнение (13.1-1) может быть представлено в виде:

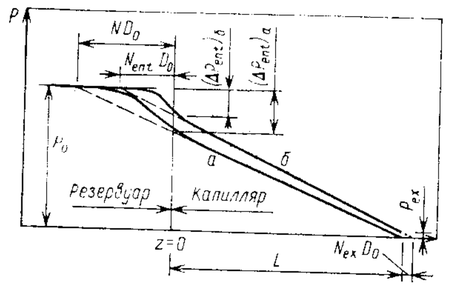
$$\frac{L}{D_0} = -N + \frac{\Delta P}{4g(\Gamma)} \qquad (13.1\text{-}3)$$

где $g(\Gamma)$ — функция ньютоновской пристенной скорости сдвига.

Уравнение (13.1-3) описывает так называемые кривые Бэгли [1] (рис. 13.6), из которых $N(\Gamma)$ получают графически, а напряжения сдвига на стенке определяют, используя уравнение (13.1-1). Экспериментальные данные показывают, что зависимости ΔP от L/D_0 при постоянной Γ не описываются прямыми линиями, а отклоняются с увеличением отношения L/D_0. Это явление в литературе обычно связывают как с релаксацией нормальных напряжений [2], так и с влиянием гидростатического давления на вязкость расплавов [3—5], которое может быть описано выражением

$$\mu(P) = \mu(P_0)\exp[\beta(P - P_0)] \qquad (13.1\text{-}4)$$

где β связано с сжимаемостью расплава полимера и имеет порядок $5\cdot10^{-9}$ Па$^{-1}$.



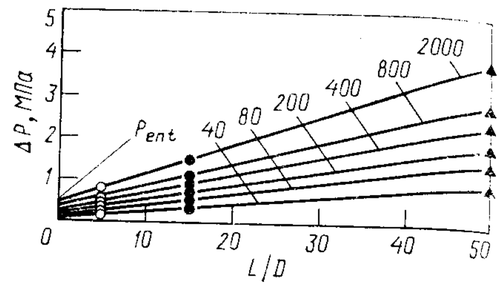


Рис. 13.5. Распределение давления вдоль оси капилляра:
а — без учета P_{lx}; *б* — с учетом P_{lx}.

Рис. 13.6. Графики Бэгли, используемые для определения поправки входа N (Г) для расплава ПС при 200 °С; ΔP при $L/D_0 \to 0$ представляет собой потери давления на входе. Числа на прямых — значения Г.

Следует отметить, что, хотя приведенный метод расчета может дать приемлемые результаты для области полностью развитого течения, он неприменим для области входа, в которой τ_w^* велико. Несмотря на приведенные экспериментальные факты, полезность поправки Бэгли N (Г) состоит в том, что она позволяет исключить влияние L/D_0 на кривых течения. В Задаче 13.1 указана ошибка, полученная вследствие пренебрежения величиной ΔP_{ent} при измерении вязкости при помощи капилляров с различной величиной L/D_0.

Следует также отметить, что в некоторых экспериментах наблюдали на выходе из капилляра давление ΔP_{ex}, не равное нулю (кривая *б* на рис. 13.5). Таким образом, необходимо учитывать концевые поправки как входа, так и выхода. Сакайдес [6] первым сообщил о существовании P_{ex} для растворов полимеров. Хан с сотр. специально исследовали этот эффект [7—9]. Они определили, что $0{,}15 < P_{ex}/\Delta P_{ent} < 0{,}20$ и что, хотя ΔP_{ent} не зависит от L/D_0, с увеличением L/D_0 значение P_{ex} уменьшается вплоть до $L/D_0 = 10$, а затем остается постоянным [9].

Теперь мы можем переписать уравнение (13.1-1):

$$\tau_w^* = \frac{\Delta P D_0}{4L^*} = \frac{D_0}{4}\,\frac{\Delta P}{L + N_{ent}D_0 + N_{ex}D_0} \qquad (13.1\text{-}1a)$$

где N_{ent} и N_{ex} — величины, на которые возрастает длина капилляра на входе и выходе соответственно.

Если $(P_{ex}/\Delta P_{ent}) \ll 1$, то $N = N_{ent}$; если учесть P_{ex}, то $N_{ent} < N$. На примере Задачи 13.2 видно, что для ПЭВП преимущества, получаемые при учете P_{ex}, несущественны; ΔP_e является суммой P_{ex} и ΔP_{ent}.

Диссипативный разогрев

При построении математической модели течения жидкости в капиллярах предполагалось, что на протяжении всей зоны стационарного течения температура жидкости постоянна. Однако при течении вязких жидкостей с высокими скоростями сдвига это предположение

не выполняется. Как уже упоминалось при рассмотрении энергетического баланса (разд. 5.1), интенсивность теплового потока за счет работы сил вязкого трения, отнесенная к единице объема e_v, описывается выражением

$$e_v = -(\boldsymbol{\tau} : \nabla \boldsymbol{v}) = -\frac{1}{2}(\boldsymbol{\tau} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\omega}) \qquad (13.1\text{-}5a)$$

Таким образом, для ньютоновской жидкости

$$e_{v,N} = \frac{\mu}{2}\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}} \equiv \mu\Phi_v \qquad (13.1\text{-}5б)$$

в то время как для степенной жидкости

$$e_{v,PL} = \frac{m}{2}\left[\sqrt{\frac{1}{2}(\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}})}\right]^{-1}(\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \dot{\boldsymbol{\gamma}}) = m\Phi_v^{(n+1)/2} \qquad (13.1\text{-}5в)$$

В области стационарного течения в капилляре скорость сдвига описывается выражением

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dfrac{dv_z}{dr} \\ 0 & 0 & 0 \\ \dfrac{dv_z}{dr} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Таким образом, уравнения (13.1-5б) и (13.1-5в) можно представить в виде:

$$e_{v,N} = \mu\left(\frac{dv_z}{dr}\right)^2 \qquad (13.1\text{-}6a)$$

$$e_{v,PL} = m\left[\left(\frac{dv_z}{dr}\right)^2\right]^{(n+1)/2} \qquad (13.1\text{-}6б)$$

где

$$\mu = \mu_0 e^{\Delta E'/RT} \qquad (13.1\text{-}7a) \qquad m = m_0 e^{\Delta E/RT} \qquad (13.1\text{-}7б)$$

На рис. 13.7 представлены градиенты скоростей ньютоновской и степенной жидкостей с $\mu = m$; предполагается, что течение изотермическое. Ясно, что для степенных жидкостей диссипативные тепловыделения наиболее велики у стенок капилляра.

Математическое решение задачи неизотермического течения в капилляре в зоне стационарного течения даже с упрощающим предположением о постоянстве плотности жидкости, требующее совместного интегрирования дифференциальных уравнений энергетического баланса и движения, в общей форме обсуждалось в разд. 5.1. Одновременно должны быть решены два уравнения, поскольку они связаны через температурную зави-

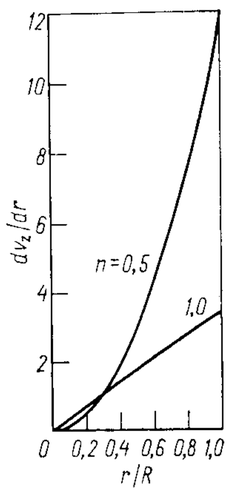


Рис. 13.7. Градиенты скорости при течении в капилляре несжимаемой ньютоновской и степенной жидкостей: $\mu = m = 0{,}1$ МПа·с; $\Delta P = 34{,}5$ МПа; $R = 0{,}1$ см; $L = 5$ см.

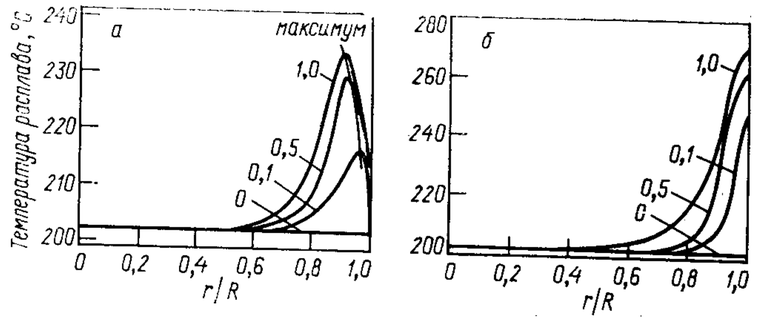


Рис. 13.8. Рассчитанное распределение температуры в расплаве ПВХ:

а — изотермический режим; *б* — адиабатический режим. Числа у кривых — значения $Z = z/L$.

симость вязкости (13.1-7). Наме [10] впервые увидел в этой связи задачу переноса. Бринкман [11] первым сделал существенный вклад в понимание проблемы (число Бринкмана), хотя его решение получено, исходя из предположения о постоянстве вязкости.

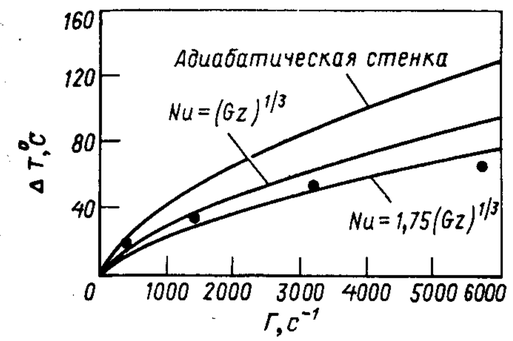
Задача диссипативного разогрева ньютоновской жидкости, свойства которой зависят от температуры, была решена Турайэном и Бердом [12]; первое числовое решение получено Геррардом, Стейдлером и Эпплдорном [13]. Турайэн методом возмущений решил для степенной жидкости (вязкость и теплопроводность которой зависят от температуры) задачи о течении Куэтта, течении в коническом зазоре и течении между параллельными пластинами [14]. Моретт и Гогос [15] численными методами решили задачу о течении в капилляре расплава ПВХ с уменьшающейся вследствие термодеструкции вязкостью. Для этой системы уравнения энергии и движения имеют вид:

$$-\frac{dP}{dz}+\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(rm_0e^{\Delta E/RT}\left|\frac{dv_z}{dr}\right|^{n-1}\frac{dv_z}{dr}\right)=0 \qquad (13.1\text{-}8)$$

$$\rho C_p v_z\frac{dT}{dz}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rk\frac{\partial T}{\partial r}\right)+m_0e^{\Delta E/RT}\left|\frac{dv_z}{dr}\right|^{n-1}\left(\frac{dv_z}{dr}\right)^2 \qquad (13.1\text{-}9)$$

Результаты, полученные последними исследователями, подтверждают выводы, которые можно сделать из уравнений (13.1-6а) и (13.1-6б): в слое расплава ПВХ у стенок капилляра (там, где $e_{v,PL}$ имеет высокое значение) происходит интенсивный разогрев. Как видно из рис. 13.8, при высоком значении m около 50 % прироста температуры приходится на первую десятую часть длины капилляра. Были рассмотрены два режима: изотермический и адиабатический, поскольку процесс, происходящий в действительности, является промежуточным между этими двумя крайними случаями. Однако найти надежный экспериментальный метод измерения температуры высоковязких жидкостей при больших скоростях течения не удалось. Измерения, выполненные при помощи термопары [16—18], не удовлетворяли исследователей, так как при этом происходило нарушение сплошности потока и имел место разогрев термопары за счет трения о вязкую жидкость.

Кокс и Макоско [19] сообщили экспериментальные данные по измерению температуры поверхности расплава на выходе из капилляра при помощи инфракрасного пирометра, который регистрирует тепло, излучаемое поверхностью расплава. В их работе сообщается



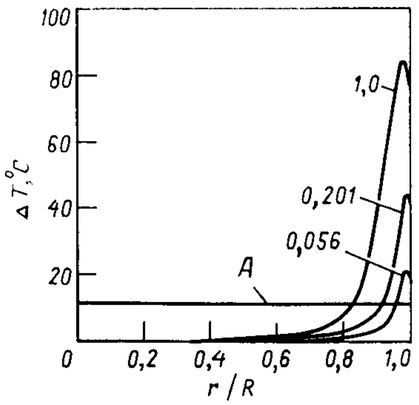


Рис. 13.9. Рассчитанное (кривая) и измеренное (точки) инфракрасным пирометром приращение температуры ΔT поверхности расплава АБС-пластика на выходе из капилляра; $\Gamma = 32Q/\pi D^3$; $T_0 = 232$ °С; $D_0 = 0{,}319$ см; $L/D_0 = 30$. Для оценки h использовали соотношение $\mathrm{Nu} = C\,(G_z)^{1/3}$.

Рис. 13.10. Рассчитанное распределение температуры расплава АБС-пластика (Cycolac *T*) при течении в капилляре. Для оценки h использовали выражение $\mathrm{Nu} = 1{,}75\,(G_z)^{1/3}$; $D_0 = 0{,}319$ см; $L/D_0 = 30$; $T_0 = 232$ °С; $\Gamma = 5730$ с$^{-1}$. Числа у кривых — значения отношения $Z = z/L$, для которого рассчитано распределение температур; A — среднее значение ΔT на выходе из капилляра.

также о моделировании диссипативного разогрева в капилляре, плоской щели и кольцевой головке. Их метод напоминает метод Геррарда, Стейдлера и Эпплдорна [13]. При этом в качестве граничных условий на стенке головки были выбраны условия, промежуточные между изотермическими и адиабатическими: $-k\,(\partial T/\partial r) = h\,(T - T_0)$, где T_0 — температура корпуса, которая отнюдь не является температурой поверхности раздела стенка—расплав, а также не является температурой расплава на входе. Некоторые из этих результатов для расплава АБС-пластика (Cycolac T) представлены на рис. 13.9—13.11. Отсюда можно сделать следующие выводы.

1. При средних и высоких скоростях сдвига течение расплава в капилляре действительно сопровождается значительным увеличением температуры, обусловленным диссипативным разогревом. Это обстоятельство следует учитывать при экструзии термочувствительных полимеров, подверженных термодеструкции, и особенно в тех

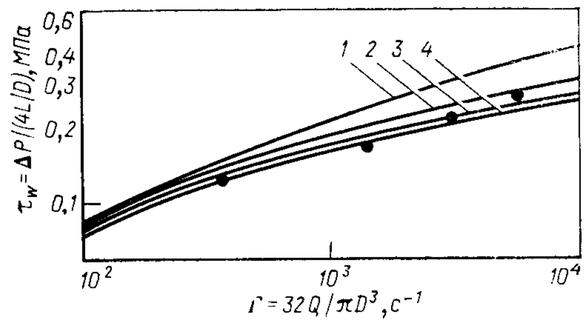


Рис. 13.11. Экспериментальные точки и расчетные кривые зависимости нескорректированного напряжения сдвига ньютоновской жидкости от скорости сдвига на стенке для АБС-пластика (Cycolac T); $D_0 = 0{,}319$ см; $L/D_0 = 30$; $T_0 = 232$ °С. Расчеты сделаны при различных граничных условиях:

1 — изотермическое течение; *2* — изотермическая стенка; *3* — $\mathrm{Nu} = 1{,}75 \times (Gz)^{1/3}$; *4* — адиабатическая стенка.

случаях, когда необходимо получить изделия с высоким качеством поверхности и хорошими свойствами.

2. Для оценки изменения температуры на поверхности контакта расплав—стенка можно воспользоваться простым соотношением, описывающим теплообмен на стенке:

$$\mathrm{Nu} = C\,(G_z)^{1/3} \qquad (13.1\text{-}10)$$

где $\mathrm{Nu} = hD_0/k$; $G_z = mC_p/(kL)$; m — массовый расход и $C = 1{,}75$ — эмпирический коэффициент.

Температура достигает максимального значения не на стенке капилляра, а на расстоянии 0,9 радиуса капилляра от его оси.

Распределение температуры в экструдате на выходе $T(r, L)$ влияет на величину высокоэластического восстановления и поведение экструдата при вытяжке.

3. Около 50 % увеличения температуры происходит у входа в капилляр в области $z \leqslant 0{,}2L$. Поэтому уменьшение длины капилляра не приводит к пропорциональному уменьшению разогрева, обусловленного вязким трением.

4. Среднее приращение температуры расплава в массе ΔT_b (рис. 13.10) намного меньше максимального, так как на его величину сильно влияет практически неразогревающееся ядро потока. Поэтому часто величиной ΔT_b оперируют для того, чтобы показать, что диссипативный разогрев невелик и не должен вызывать беспокойства. Однако этот вывод по указанным выше причинам часто является ошибочным. Можно достаточно просто оценить величину ΔT_b, если предположить, что вся механическая энергия затрачивается на разогрев расплава (см. разд. 11.3). Если рассчитанная величина ΔT_b превышает 4—5°, то это свидетельствует о неизотермическом течении под давлением. Галили и Таксерман—Кроцер [20] предложили простой критерий, указывающий на необходимость учета неизотермичности процесса. Критерий получен в результате совместного решения методом возмущений дифференциальных уравнений теплопроводности и течения под давлением несжимаемой ньютоновской жидкости для изотермической стенки.

13.2. Высокоэластическое восстановление струи

В настоящем разделе будут рассмотрены явления, связанные с высокоэластическими свойствами расплавов, а именно: 1) высокоэластическое увеличение диаметра экструдата (разбухание экструдата); 2) большие потери давления на входе в капилляр; 3) нестабильное течение в капилляре, сопровождающееся появлением дефектов экструдата, которые обычно называют дроблением поверхности экструдата.

Эти явления, интенсивное исследование которых проводилось в течение последних 25 лет и продолжается в настоящее время, представляют большой интерес с точки зрения переработки полимеров, так как дробление поверхности экструдата ограничивает верхний предел скоростей экструзии, а его разбухание и большие потери

давления следует учитывать как при выборе параметров процесса, так и при конструировании головок и перерабатывающего оборудования.

Высокоэластическое восстановление экструдата

Высокоэластическим восстановлением экструдата (ВЭВ) при экструзии расплавов и растворов полимеров называют увеличение его диаметра по сравнению с диаметром каналов формующего инструмента. Отношение диаметра экструдата ньютоновских жидкостей к диаметру капилляра D/D_0 меняется от 1,12 при низких скоростях сдвига до 0,87 при высоких скоростях сдвига. В ньютоновской области течения расплавов полимеров (при низких скоростях сдвига ВЭВ) D/D_0 имеет такую же величину, но при высоких скоростях сдвига диаметр экструдата возрастает в 2—4 раза [21, 22].

На рис. 13.12 показана зависимость ВЭВ $= D/D_0$ и вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ от скорости сдвига. Уменьшение вязкости сопровождается увеличением ВЭВ экструдата. Опыт показывает, что величина D/D_0 зависит от напряжения сдвига на стенке τ_w и молекулярно-массового распределения (структурный параметр) [22] (рис. 13.13). Отношение длины капилляра к его диаметру (геометрический параметр) также влияет на величину D/D_0. При постоянном τ_w с увеличением L/D_0 ВЭВ экспоненциально уменьшается и становится постоянной при $L/D_0 > 30$. Причина заключается в следующем. ВЭВ экструдата связано с запаздыванием восстановления высокоэластической деформации (см. разд. 6.1). Чем больше частота зацеплений и высокоэластическая деформация, которой подвергается расплав на входе в капилляр, тем большей будет величина ВЭВ *. С этой точки зрения уменьшение ВЭВ при увеличении L/D_0 обусловлено двумя причинами. Первая заключается в том, что в длинном капилляре происходит релаксация деформаций, возникших на входе под действием растя-

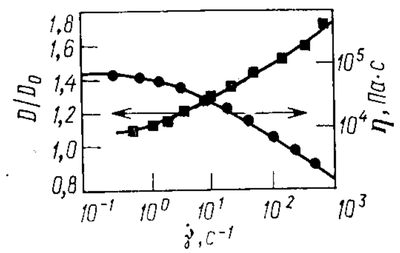


Рис. 13.12. Зависимость вязкости и ВЭВ расплава ПС от скорости сдвига ($\overline{M}_w = 2{,}2 \cdot 10^5$; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3{,}1$).

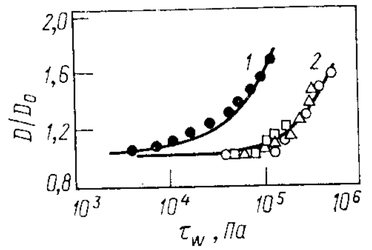


Рис. 13.13. Зависимость ВЭВ полистирола от напряжения сдвига:
1 — образцы с широким ММР; *2* — образцы с узким ММР.

* Растворы жесткоцепных полимеров (например, поли-*п*-фенилентерефталата) также могут подвергаться разбуханию, поскольку обладают эластичностью. Степень ориентации макромолекул, очень высокая на выходе из капилляра, в дальнейшем уменьшается.

гивающих напряжений, обусловленных осевым ускорением потока. Вторая причина состоит в том, что под действием сдвиговых деформаций в капилляре может происходить распутывание полимерных цепей и уничтожение зацеплений.

Полимерные цепи в расплавах и растворах полимеров в статических условиях характеризуются высокой степенью переплетения цепей. В этом смысле они обладают пространственной «структурой». В процессе сдвигового течения густота переплетений уменьшается и также уменьшается способность жидкости к высокоэластическому восстановлению по окончании деформирования. Таким образом, величина D/D_0 для очень больших значений L/D_0 отражает способность высокоэластической жидкости к восстановлению после деформации сдвига. В расплаве, выходящем из очень короткого капилляра, макромолекулы перепутаны в гораздо большей степени в результате действия сдвиговой и растягивающей деформаций.

В свете изложенного неудивительно, что в длинном капилляре величина первой разности нормальных напряжений, являющаяся мерой дополнительной деформации растяжения, развивающейся в направлении течения, характеризует величину ВЭВ экструдата. Действительно, такое соотношение было предложено Тэннером [23], который применил теорию Лоджа о свободном восстановлении, следующим за процессом устойчивого сдвигового течения [24]. Для длинных капилляров Тэннер получил выражение

$$D/D_0 = 0{,}1 + \left(1 + S_R^2\right)^{1/6} \qquad (13.2\text{-}1)$$

Слагаемое 0,1 является эмпирической константой; S_R — обратимая составляющая деформация сдвига, равная:

$$S_R = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2\tau_{12}} = \frac{\Psi_1 \dot{\gamma}_w}{2\eta} \qquad (13.2\text{-}2)$$

где напряжения определены для скорости сдвига на стенке капилляра $\dot{\gamma}_w$. Напряжение сдвига и разность нормальных напряжений можно определить экспериментально или рассчитать с помощью косвенных измерений из молекулярной теории или из уравнений механики сплошной среды. Например, Тэннер воспользовался моделью BKZ, Берд с сотр. [25] — моделью Годдарда — Миллера. Если исходить из молекулярной теории Роуза, получим выражение для податливости при установившейся деформации сдвига [26]:

$$J_R = 0{,}4\,\frac{\overline{M}_w}{\rho RT}\,\frac{\overline{M}_z\overline{M}_{z+1}}{\overline{M}_w^2} \qquad (13.2\text{-}3а)$$

Для полистирола Гроссли и др. [22] установили, что

$$J_0 = \frac{2{,}2J_R}{1 + 2{,}1\cdot 10^{-5}\rho\overline{M}_w} = \frac{S_R}{\tau_w^*} \qquad (13.2\text{-}3б)$$

где ρ имеет размерность г/см^3. Таким образом, для высокой $\overline{M}_w$

$$J_0 \approx \frac{0{,}4\cdot 10^5}{\rho^2 RT}\,\frac{\overline{M}_z\overline{M}_{z+1}}{\overline{M}_w^2} \qquad (13.2\text{-}3в)$$

Эти соотношения указывают на то, что S_R и D/D_0 в соответствии с уравнением (13.2-1) зависят от ширины молекулярно-массового распределения. Напомним, что Гроссли наблюдал то же самое.

Уравнение (13.2-1) успешно применялось для предсказания величины ВЭВ экструдата [25]. Однако недавно Уайт и Роман [27] экспериментально показали на ряде полимеров, что D/D_0 зависит не только от S_R. Они продемонстрировали, что величина ВЭВ экструдата, рассчитанная по уравнению Тэннера, зависит от метода измерения D/D_0 и в зависимости от использованного метода может изменяться на 30 % (рис. 13.14). Результаты, полученные по уравнению Тэннера, лучше всего коррелируют с данными, определенными при охлаждении экструдата на воздухе. Работа Уайта и Романа, к которой мы еще вернемся в разд. 15.1, имеет большое значение для процесса переработки полимеров, так как в таких процессах ВЭВ экструдата происходит после выхода его из экструдера, в условиях, которые всегда трудно точно охарактеризовать и которые большей частью носят неравновесный характер.

В принципе задачу ВЭВ экструдата можно решить, используя макроскопические уравнения сохранения массы и сохранения момента движения в объеме, ограниченном плоскостью выхода капилляра и плоскостью, расположенной ниже по потоку в сечении с прямоугольным профилем скоростей [28]. Этот метод был успешно применен для решения проблемы разбухания струи ньютоновских жидкостей (см. Задачу 13.4). Результаты, полученные при помощи таких уравнений для полимеров, не согласуются с экспериментальными данными.

Детальное теоретическое исследование ВЭВ экструдата при помощи методов механики сплошной среды было выполнено Бердом с сотр. [29]. Исследовались два режима: при низком и высоком значениях числа Рейнольдса. В последнем случае хороший результат может быть получен при использовании только уравнения сохранения масс и уравнения равновесия; однако в первом случае (ВЭВ расплавов полимеров) необходимо использовать также уравнение энергетического баланса, поскольку влияние тепла, выделяющегося в результате вязкого трения, очень велико. Этот подход делает анализ гораздо более сложным, так как в данном случае необходимо детально знать форму поверхности свободной струи, расстояние по оси потока до сечения, в котором поток становится полностью установившимся, закон перераспределения скоростей потока в канале, число Рейнольдса, а также новые безразмерные компоненты, такие, как функция, которая представляет собой первый коэффициент разности нормальных напряжений.

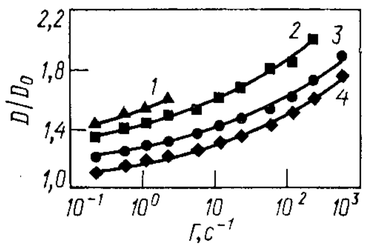


Рис. 13.14. Влияние метода определения D/D_0 на величину ВЭВ полиэтилена высокой плотности: *1* — «замороженный» экструдат; *2* — экструдат, отожженный в силиконовом масле при 160 °С; *3* — экструдат, сфотографированный на выходе из капилляра; *4* — экструдат, сфотографированный в горячем силиконовом масле.

Выполненное Хиплом [29а] детальное исследование профилей скоростей в области до и после выхода из капилляра является первым шагом на пути поиска ответов на некоторые из этих вопросов. Оказалось, что расплавы полимеров «предчувствуют» явление ВЭВ перед самым выходом, при этом наблюдается уменьшение осевой и радиальной составляющих скорости. Таким образом, профиль скоростей на выходе отличается от профиля в зоне установившегося течения, и течение в этой области не является вискозиметрическим *.

Пример 13.2. Потери давления на входе

Гресслн с сотр. [22] установил, что при экструзии полистирола со скоростью 1—3 мм/с при 160—180 °С степень ВЭВ D/D_0 на расстоянии 0,1 см от выхода из капилляра составляет 90 % от максимальной. Остальные 10 % ВЭВ развиваются на расстоянии 3 см от выхода из капилляра. Что же представляет собой «обратимая деформация» на участке длиной 0,1 см?

Обратимую деформацию можно определить как деформацию растяжения, необходимую для того, чтобы полностью разбухший экструдат вытянуть до диаметра, который он имел в капилляре ** [22].

Предполагая, что плотность расплава постоянна, получим $\pi D^2 L/4 = \pi D_0^2 L_0/4$, или $L_0/L = S_R = (D/D_0)^2$. На расстоянии 0,1 см от выхода из капилляра $S_R = 0{,}81\,(D/D_0)^2$, а на расстоянии 3 см $S_R = (D/D_0)^2$. Поэтому на расстоянии 0,1 см от выхода из капилляра реализуется 81 % от максимально возможной обратимой деформации. Другими словами, если воспрепятствовать дальнейшему разбуханию экструдата, то в нем будет заморожена деформация растяжения, равная $0{,}19\,(D/D_0)^2$.

Потери давления на входе

Ранее, при обсуждении поправки Бэгли, отмечалось, что для получения корректной величины напряжения сдвига на стенке τ_w^* необходимо исключить потери давления на входе в капилляр. Как показано на рис. 13.6, потери давления на входе для расплавов и растворов полимеров достаточно велики. Зависимость отношения падения давления на входе к напряжению сдвига на стенке $\Delta P_{ent}/\tau_w^*$ для ряда материалов показана на рис. 13.15 [30]. В соответствии с уравнением (13.1-1) $\Delta P_{ent}/\Delta P_{cap} = (D_0/4L)\,(\Delta P_{ent}/\tau_w^*)$. Таким образом, для ПЭНП, продавливаемого через капилляр с $L/D = 2{,}4$, $\Delta P_{ent}/\Delta P_{cap} \approx 1$, а в соответствии с рис. 13.15 $\Gamma = 2\ с^{-1}$. При более высоких скоростях сдвига падение давления на входе становится больше, чем общие потери давления в капилляре. Из этого следует, что, проектируя головки с малым отношением длины канала к диаметру и высокими скоростями сдвига и определяя полный перепад давления, необходимо учитывать входовые потери давления. Эти потери имеют место в области изменения поперечного сечения канала при течении любых жидкостей. Иначе говоря, возникающие при изменении сечения дополнительные градиенты скорости являются следствием действия напряжений, которые

* При рассмотрении величины P_{ex}, упомянутой ранее [9], необходимо учитывать то, что на выходе из капилляра превалирует невискозиметрическое течение.

** Здесь использовано понятие «инженерная деформация» $\varepsilon = l\,(t)/l_0$, а не «истинная деформация», о которой говорилось в разд. 6.8.

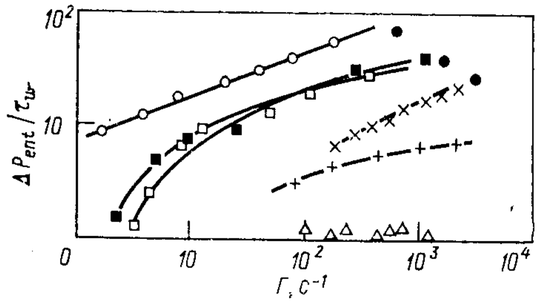


Рис. 13.15. Зависимость отношения потерь давления на входе к напряжению сдвига на стенке капилляра от эффективной скорости сдвига на стенке Г:

■ — ПП; □ — ПС; ○ — ПЭНП; + — 2,5 %-ный раствор полиизобутилена в минеральном масле; × — 10 %-ный раствор полиизобутилена в декалине; △ — масло марки NBS-OB.

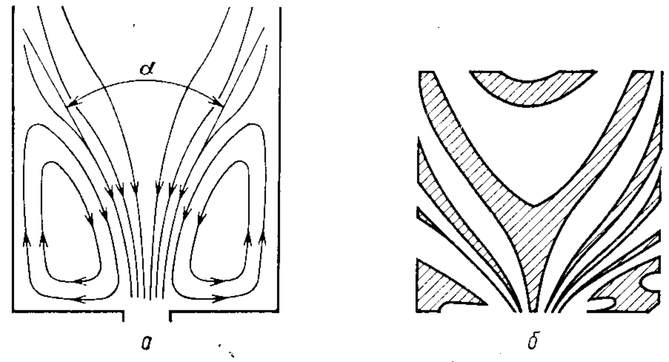


Рис. 13.16. Линии тока расплава полимера на входе в капилляр:

а — схематическое изображение линий тока в области «рюмки» и вихрей на входе; α — угол входа [41]; *б* — линии тока в расплаве полистирола, полученные методом двулучепреломления.

и приводят к возникновению дополнительных перепадов давления (т. е. $[\nabla\cdot\tau] = -\nabla P$ в уравнении движения).

В работе Гизекуса [31] показано, что при ламинарном течении ньютоновских жидкостей в зонах сужения (в радиальном направлении) образуются замкнутые линии тока (вихри), охватывающие всю область входа. Потери давления на входе, рассчитанные Вайссбергом [32] по формуле (13.2-4), относительно невелики:

$$\Delta P_{e,\,v} = 3\mu Q/(2R^3) \qquad (13.2\text{-}4)$$

где Q — объемный расход; R — радиус капилляра.

Реологическое поведение растворов и расплавов полимеров даже в случае простого радиального течения в области входа является более сложным; для поддержания течения необходимо большее давление, и, следовательно, потери давления также возрастают. Кроме того, линии тока на входе в сужение обычно имеют более сложную форму *. Вихри (рис. 13.16) наблюдаются при течении вязкоупругой жидкости из области, которая носит название «рюмка», в капилляр [33].

Образование вихрей типично далеко не для всех полимеров. Так, например, они не образуются при течении ПЭВП и изотактического полипропилена и при очень низких скоростях сдвига, при которых расплавы и растворы полимеров ведут себя аналогично ньютоновским жидкостям. При увеличении скорости течения образуются вихри. Очевидно, что поведение расплавов при радиальном течении не согласуется с реологическим уравнением состояния и уравнением движения, описывающими вискозиметрические течения этих жидкостей. Увеличение скорости течения приводит к увеличению размера вихрей [34]. Большие входовые потери давления являются следствием вихрей, которые как бы увеличивают длину капилляра. При больших вихрях величина угла входа α мала (см. рис. 13.16) **. В свою очередь, малый угол входа обусловливает малую степень растяжения ядра потока в области «рюмки». Это, по-видимому, натолкнуло Ламба и Когсвелла [35] на мысль о следующей связи угла входа α с продольной вязкостью $\bar{\eta}$: расплав с высокой продольной вязкостью способен к малым степеням удлинения, что и приводит к возникновению малых углов входа. Ламб и Когсвелл предложили соотношение

$$\alpha = \operatorname{arctg}(2n/\bar{\eta}) \qquad (13.2\text{-}5)$$

Экспериментальные исследования показали, что с увеличением скорости деформации отношение сдвиговой вязкости к продольной вязкости уменьшается, а это приводит к уменьшению угла входа и, следовательно, к увеличению размеров вихрей в области входа.

* Потери давления на входе в капилляр, обусловленные вязкостными свойствами расплава, очень малы [*C. D. Han*, Am. Inst. Chem. Eng. J., **17**, 1480 (1971)].

** Из этого следует, что угол входа в капилляр влияет на величину ΔP_{ent}. Хан [37] показал, что для ПЭВП ΔP_{ent} уменьшается с увеличением угла входа вплоть до 60°, а затем остается постоянным от 60 до 180°.

Бэлленджер и Уайт [34] предложили следующее экспериментальное выражение, связывающее угол входа с отношением потерь давления на входе в капилляр к напряжению сдвига на стенке $(\Delta P_{ent}/\tau_w^*)$:

$$\alpha = 178{,}5\ (0{,}9644)^{\Delta P_{ent}/\tau_w^*} \qquad (13.2\text{-}6)$$

Ла-Нейв и Боджи [36] связывают входовые потери давления для растворов полимеров с вязкостью и коэффициентом первой разности нормальных напряжений. Таким образом, из работ Бэлленджера и Ла-Нейва, по-видимому, можно сделать вывод о том, что угол входа (и, таким образом, размеры вихрей на входе) зависит как от вязкости, так и от коэффициента первой разности нормальных напряжений. Недавно Уайт и Кондо [38] показали экспериментально, что для ПЭНП и ПС выполняется соотношение

$$\alpha = f\left[\frac{(\tau_{11} - \tau_{22})_w}{(\tau_{12})_w}\right] \qquad (13.2\text{-}7)$$

Уравнения (13.2-6) и (13.2-7), по-видимому, означают, что потери давления на входе (или выходе) связаны простым соотношением с первой разностью нормальных напряжений на стенке капилляра:

$$\frac{\Delta P_e}{(\tau_{11} - \tau_{22})_w} \approx 2 \qquad (13.2\text{-}8)$$

Для лучшего понимания причин, вызывающих потери давления в расплаве полимера на входе в капилляр, необходимо экспериментальное определение истинного характера течения в этой области. В настоящее время эта работа не закончена, однако имеющиеся данные свидетельствуют о больших потерях давления на входе в капилляр, связанных с вязкоупругими свойствами расплавов и большими значениями продольной вязкости. Для проектирования головок необходимо располагать экспериментальными данными, полученными на капиллярах нулевой длины или на капиллярах с различным отношением L/D_0, что позволит экстраполировать данные к $L/D_0 = 0$.

Дробление экструдата

При течении расплавов полимеров через капилляр и другие насадки при напряжениях сдвига порядка 10^{-1} МПа наблюдаются поразительные явления. При увеличении напряжения выше некоторого критического значения форма поверхности экструдата искажается.

Дж. П. Торделла [39] исследовал нестабильное течение расплавов полимеров и назвал описанное выше явление «дроблением экструдата». Впервые оно было изучено Спенсером и Диллоном [40], которые установили, что критическое напряжение сдвига на стенке не зависит от температуры расплава, но обратно пропорционально среднемассовой молекулярной массе. Эти выводы не потеряли своего значения и в настоящее время. Следует упомянуть также две работы: статью Уайта [30] об искажениях формы экструдата и более позднюю обзорную работу Петри и Денна [41], посвященную нарушению стабильности в процессах переработки полимеров. Рассматривая дробление поверхности экструдата различных полимеров, можно обнаружить много сходного. При $\tau_w^* \approx 0{,}1$ МПа экструдат полистирола приобретает спиральную форму, а при более высоких напряжениях сдвига искажения значительно усиливаются. Визуальные

наблюдения показывают, что при низких напряжениях сдвига линии тока на входе принимают форму «рюмки» и образуют устойчивые вихри. При увеличении напряжения сдвига до значений τ_w^* вихри переходят в спирали, а затем начинают дробиться. Ясно, что дробление экструдата этого полимера обусловлено нестабильностью потока на входе.

Поведение расплава полипропилена качественно отличается от описанного: угол входа потока очень велик — почти 180° и поверхность экструдата имеет правильную винтовую форму. Поверхность экструдата ПЭНП при близких к критическому значениях τ_w^* становится матовой. С увеличением напряжения сдвига в узком диапазоне τ_w^* искажение формы экструдата усиливается, и он принимает форму спирали. Помутнению поверхности экструдата соответствует очень малый угол входа; при этом в области входа образуются устойчивые вихри. При высоких напряжениях сдвига линии тока в капилляре приобретают спиральную форму, а при критическом значении напряжения в области «рюмки» — разрываются.

Помутнение поверхности экструдата, как было показано Когсвеллом, Лэмбом [42] и Виноградовым [43], обусловлено действием механизма разрушения расплава на выходе из капилляра и отличает поведение ПЭНП от поведения ПС и ПП. Для указанных полимеров характерны две особенности. Первая — отсутствие разрыва на кривой течения $\tau_w^* = f(\dot{\gamma}_w^*)$ при появлении разрушения поверхности экструдата. Вторая — уменьшение дефектности экструдата при увеличении L/D_0 (чего и следовало ожидать, так как местом зарождения дефектов является область входа).

При низких значениях τ_w^* экструдат ПЭВП имеет гладкую поверхность. С увеличением напряжения до предкритических значений она становится более шероховатой и начинает походить сначала на «акулью кожу», а затем приобретает винтовую форму. Вслед за этим происходит очень сильное искажение формы экструдата, сопровождающееся резкими колебаниями давления при постоянном расходе. Таким образом, в области сильных искажений поверхности появляются разрывы (или скачки) на кривой течения. При более высоких напряжениях (скоростях течения) поверхность экструдата снова становится гладкой. Это явление можно использовать при высокоскоростном формовании полимеров, например при нанесении покрытий на проволоку и формовании ПЭВП методом раздува. Уменьшение L/D_0 либо не оказывает влияния на величину искажений формы экструдата, либо усиливает их [44].

При низких скоростях течения, соответствующих матовой или гладкой поверхности экструдата, устойчивые линии тока образуют очень большой угол входа, примерно равный 180°. В области критических значений напряжений сдвига Бэгли и Биркс [33] наблюдали возникновение в капилляре колебаний очень высокой частоты, в то время как Уайт [34], Оянаги [45], Бергем [46] сообщают о появлении спиральных линий тока в канале задолго до наступления искажений экструдата. Место и механизм возникновения больших искажений экструдата в настоящее время не выявлены.

В работах Уайта, Бэлленджера, Оянаги, Оттера и Бергема показано, что некоторая неустойчивость линий тока на входе в капилляр приводит к разрушению экструдата ПЭВП. Оттер указывает, что в области нестабильного деформирования расплав может время от времени проскальзывать по стенке капилляра. Гипотеза пристенного скольжения была впервые предложена Торделлой и позднее приобрела широкое признание, поскольку с ее помощью можно объяснить существование разрывов на кривых течения ПЭВП [47], а также получение гладкого экструдата при напряжениях сдвига, величина которых превышает значения, соответствующие скачкам на кривых течения (т. е. расплав непрерывно скользит по стенке). Совсем недавно Оттером [44] были получены доказательства скольжения линейных эластомеров в капилляре. Возможно, при определенном значении напряжений сдвига происходит распутывание зацеплений между макромолекулами в пристенном слое, и на входе в капилляр образуется низковязкий пристенный слой расплава, который играет роль своеобразной смазки.

Величину шероховатостей, вызванных дроблением расплава, можно уменьшить, если сделать вход в канал более плавным, например уменьшить угол входа. Дефекты поверхности экструдата некоторых полимеров, например полистирола, можно также устранить, подвергая экструдат продольной вытяжке.

Почти все опубликованные данные о дроблении поверхности экструдата получены на каналах круглого сечения. Между тем в процессах переработки полимеров приходится иметь дело с фильерами самой различной формы. Влахопулос и Чен [48], исследуя течение расплава полистирола в щелевых каналах, установили, что критическое напряжение сдвига на стенке щели выше, чем в капиллярах. Применяя критерий релаксирующей деформации сдвига, Влахопулос и др. [49, 50] разработали для монодисперсного ПС критерий разрушения экструдата $S_R \geqslant 2{,}65$ ($\overline{M}_z$, $\overline{M}_{z+1}/\overline{M}_w^2$), величина которого для начала дробления поверхности экструдата может составлять от 1 до 10 (в зависимости от выражения, используемого для описания податливости расплава). В этих же работах показано, что отношение средней величины релаксирующей деформации сдвига в случае щели к деформации на стенке капилляра равно 1,4.

Эффект искажения формы экструдата является серьезным препятствием для высокоскоростной переработки полимеров. Для осуществления процессов переработки полимеров при напряжениях сдвига выше 10^{-1} МПа необходимы дальнейшие прикладные и фундаментальные исследования. В качестве примера можно назвать работу Торделла по экструзии тефлона, дробление поверхности экструдата которого происходит при очень низких скоростях сдвига, применяемых в промышленности [51]. Тефлон в виде уплотненного порошка экструдировали при высоких давлениях, используя очень сильную зависимость температуры плавления от давления. Вследствие этого уплотненный порошок плавился при прохождении через головку, и получаемый экструдат имел гладкую поверхность.

13.3. Формование волокна

Формование волокна представляет собой процесс экструзии расплава или раствора полимеров через металлическую пластину, имеющую ряд симметрично расположенных отверстий малого диаметра, в результате чего образуются жидкие полимерные струи. Последующая обработка струй включает вытяжку расплава, охлаждение и холодную вытяжку. Диаметр полученных волокон значительно меньше диаметра струй. Волокна анизотропны, механически очень прочны и практически полностью кристалличны. Таким образом, в процессе производства волокон происходит не только их формование, но и создание структуры [52] (см. гл. 3).

Все синтетические волокна получают формованием из расплава, который выдавливают из сосуда через многоручьевую фильеру. Выходящий экструдат вытягивают и одновременно охлаждают. Затем не полностью отвержденные волокна подвергают продольной вытяжке, наматывая на тянущие барабаны; при этом их диаметр уменьшается в 10—15 раз, что стимулирует процесс кристаллизации. Кроме того, перед использованием волóкна подвергают дополнительной холодной вытяжке, чтобы увеличить степень кристалличности (см. разд. 3.7). На этой окончательной стадии обработки (структурообразования) существенно увеличивается прочность волокна. Обычно волóкна получают из полиамида 6 и ПЭТФ.

Формуемость (т. е. способность полимерных расплавов или растворов к волокнообразованию) зависит не только от их вязкости, но также от их эластических свойств, способности подвергаться большим степеням вытяжки, массообменных характеристик.

С технологической точки зрения оптимальная вязкость при скоростях сдвига, существующих в формующей головке, составляет 10—200 Па·с. Формование из раствора производят в том случае, когда для снижения вязкости высоковязких расплавов необходимо применение слишком высоких температур, приводящих к деструкции полимера. Формование из раствора осуществляют в промышленности двумя способами.

По сухому способу растворитель из выходящей струи раствора полимера удаляют встречным потоком горячего воздуха. Полученные таким образом струи застудневают и твердеют. Удаление растворителя является диффузионным процессом, который влияет как на конечный диаметр волокна, так и на его механические свойства. Акриловые волокна производят по этой схеме (процесс фирмы «Дюпон»).

По мокрому способу раствор экструдируют непосредственно в коагулирующую ванну, заполненную либо коагулянтом, либо жидкостью, которая химически реагирует с растворенным полимером. В обоих случаях из раствора высаждаются полимерные струи. Необходимо отметить, что физические или химические процессы, происходящие в коагулирующей ванне, также влияют на структуру и свойства получаемого волокна.

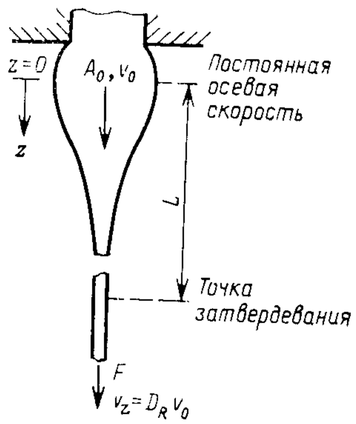


Рис. 13.17. Схема процесса формования волокна из расплава.

В данном разделе обсуждается только формование из расплава, что связано с нежеланием авторов излишне усложнять и без того сложную проблему формования рассмотрением процессов массопереноса. Эти процессы были исследованы Шихом и Миддлманом [53], а также Паулем [54]. Тем не менее бóльшая часть излагаемого материала может быть использована при решении проблем формования волокон, особенно это относится к проектированию головок. Схематически формование из расплава изображено на рис. 13.17. В этом разделе мы обсудим только течение в фильере. Вытягивание струи расплава под действием силы тяжести, а также вспомогательные процессы при формовании волокна будут рассмотрены в гл. 15.

Течение расплава в фильере

Фильеры обычно представляют собой короткие капилляры, у которых $1 < L/D_0 < 5$. Канал фильеры имеет плавный контур, что позволяет придать потоку на входе форму «рюмки» и свести до минимума искажения экструдата, обусловленные эластическим восстановлением. Используя фильеры определенной формы, можно получать волокна фигурного сечения. Из-за ВЭВ форма экструдата отличается от формы отверстия (см. разд. 13.7). Даже в прямых фильерных головках течение нельзя считать чисто вискозиметрическим, поскольку величина L/D_0 мала; эффект входа вносит преобладающий или по крайней мере существенный вклад в величину давления, необходимого для формования. Это иллюстрируется приведенным ниже примером.

Пример 13.3. Давление экструзии через фильеру с учетом эффекта входа

Рассчитаем давление, необходимое для экструзии расплава ПП, используя данные, представленные на рис. 13.15: объемный расход через головку составляет 0,406 см^3/с, в головке 100 фильер радиусом $1{,}73 \cdot 10^{-2}$ см и длиной $3{,}46 \cdot 10^{-2}$ см каждая.

Объемный расход через каждую фильеру равен $4{,}06 \cdot 10^{-3}$ см^3/с. Таким образом, ньютоновская скорость сдвига на стенке капилляра равна:

$$\Gamma = \frac{4Q}{\pi R_0^3} = \frac{4{,}06 \cdot 10^{-3} \cdot 4}{3{,}14\,(1{,}73 \cdot 10^{-2})^3} = 10^3 \text{ с}^{-1}$$

Из рис. 13.15 для расплава ПП при $\Gamma = 10^3$ с$^{-1}$ имеем:

$$\Delta P_e / \tau_w^* \approx 45$$

Так как $\tau_w^* = D_0\,\Delta P_e/(4L)$ и $D_0 = L$, то $\Delta P_e = 11{,}25\,\Delta P_c$, т. е. более 90 % приложенного давления теряется в области входа *.

* Следует отметить, что при $L/D_0 = 40$ потери давления на входе составляют 28 % от потерь давления в капилляре.

Ожидаемая степень величины высокоэластического восстановления экструдата D/D_0 невытянутых волокон, формуемых из расплава, близка к величине, полученной экстраполяцией к $L/D_0 = 0$. При расчете прямоточных или частично утопленных матриц величину напряжения и скорости сдвига на стенке, необходимых для оценки степени разбухания D/D_0, целесообразно определять по диаметру выходного отверстия.

С увеличением скорости вытяжки и ориентационного напряжения величина отношения D/D_0 быстро уменьшается [27, 55]. Приближенное выражение для оценки ВЭВ при наличии вытяжки [27] имеет вид:

$$\left[\frac{B}{B\,(0)}\right]^6 = 1 - \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\mu}\,\frac{4F}{\pi D^2}\,\frac{B^2}{[B\,(0)]^6} \qquad (13.3\text{-}1)$$

где $B = D/D_0$; $B\,(0)$ — коэффициент ВЭВ при осевом усилии $F = 0$; $\lambda_{\text{eff}} = \mu/G$ — время релаксации расплава.

Как упоминалось ранее, вытяжка расплава при формовании волокон ослабляет (а в некоторых случаях при высокой степени вытяжки полностью снимает) эффект дробления поверхности экструдата. В настоящее время нет теоретических работ, связывающих количественно эти эффекты со свойствами расплава или параметрами процесса.

13.4. Формование листов и пленок

Полимерные листы получают непрерывной экструзией полимера через листовальную головку, выходное отверстие которой представляет собой узкую длинную щель обычно прямоугольной формы. В связи с тем что выходное отверстие экструдера имеет круглую форму, а головки — прямоугольную, частицы расплава, проходящего через головку, движутся по траекториям различной длины, что может привести к неодинаковым скоростям течения в головке. Таким образом, выбор формы каналов для организации потока из экструдера в головку очень важен. Конструкция головок для получения плоских листов и пленок самая различная.

На выходе из головки листовой экструдат утолщается за счет ВЭВ до величины, определяемой свойствами полимера, температурой, отношением длины к диаметру и напряжением сдвига на стенке головки. Влахопулос и Чен [48] установили, что нестабильность потока возникает при величинах скорректированных напряжений сдвига на стенке, равных или меньших 10^{-1} МПа. Они показали также, что для ПС, ПЭВП и ПЭНП критическое значение S_R в щели в 1,4 раза больше, чем в круглой трубе или кольцевом зазоре. Следует отметить, что теоретические положения, изложенные в разд. 13.1 и 13.2, справедливы и для течения в плоской щели.

Полимерные листы охлаждают без вытяжки конвективным потоком холодного воздуха (или инертного газа), погружением в ванну с жидкостью или протягиванием между охлаждающими барабанами. Плоские пленки обычно вытягивают и ориентируют в одном напра-

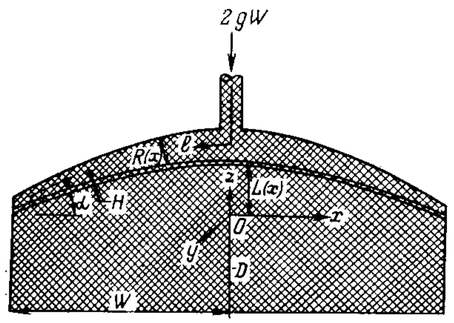


Рис. 13.18. Схема листовальной головки равного сопротивления (типа «вешалка»).

влении и охлаждают каким-либо из указанных выше способов. Прозрачные пленки получают методом полива и охлаждения на барабанах.

Уравнения для расчета головок

Большинство листовальных головок имеет либо Т-образную форму с центральным подводом расплава, либо форму плечиков для одежды («вешалка»). В обоих случаях расплав вводится в центр коллектора, имеющего круглое или каплевидное сечение. Из коллектора расплав подается в подводящий канал, из которого выходит через щелевое отверстие, проходящее вдоль всего подводящего канала. Названия «Т-образный» и «вешалка» относятся к углу, образованному коллектором и направлением течения (рис. 13.18).

Метод расчета листовальной головки был впервые разработан Карлем [56] для формования ньютоновских жидкостей через Т-образные головки. Пирсон [57] модифицировал этот метод применительно к экструзии степенных жидкостей.

В правильно сконструированной головке формование расплава полимера осуществляется в отверстии фильеры при определенных условиях с постоянной скоростью и при постоянной температуре. В данном разделе будут выведены уравнения расчета головки для нанесения покрытий, отвечающей указанным требованиям * (см. рис. 13.18).

Коллектор представляет собой цилиндрический канал переменного радиуса, ось которого искривлена. Щель имеет ширину H. Единственное геометрическое ограничение состоит в предположении о малой кривизне коллектора. Таким образом, в области коллектора можно применить метод смазочной аппроксимации. Кроме того, будем считать, что $dR\,(x)/dx \ll 1$.

Предполагая, что давление на входе в коллектор постоянно и что течение изотермическое, будем рассматривать поток, поступающий в головку с постоянным расходом (т. е. однородный в машинном направлении). Наша цель состоит в том, чтобы обеспечить однородность условий в поперечном направлении, т. е. постоянный объемный расход потока при $z = 0$. Поскольку размеры щели постоянны, то

$$dP/dz = a = \text{const} \tag{13.4-1}$$

* На практике конструкция головки должна обеспечивать не только получение однородного экструдата (здесь рассматривается именно этот аспект), но также жесткость головки при рабочих температуре и давлении, химическую и абразивную стойкость к перерабатываемым полимерам. В конструирование головки входит и создание системы регулирования температуры, что особенно важно для листовальных головок, у которых очень велико отношение поверхности к объему.

Это условие справедливо для всей области потока, ограниченной образующими щелевое отверстие параллельными стенками, в которой линии $z = \text{const}$ являются изобарами. Интегрируя уравнение (13.4-1), получим:

$$[L\,(0) - L\,(x)]\,a = P_0 - P'\,(l) \tag{13.4-2}$$

где $P'\,(l)$ — давление в коллекторе в направлении l; P_0 — давление на входе в коллектор; x и l определяются геометрической формой коллектора.

Дифференцируя уравнение (13.4-2) по l, получим соотношение между градиентом давления в коллекторе, его формой и градиентом давления в области щелевого отверстия:

$$\frac{dP'}{dl} = a\,\frac{dL}{dl} \tag{13.4-3}$$

Это соотношение представляет собой основное уравнение для расчета головок, удовлетворяющих указанным в начале этого раздела требованиям, и применимо к любой жидкости. Рассмотрим течение степенной жидкости через плоскощелевой канал. В области плоскопараллельного течения z-компонента уравнения движения сводится к виду:

$$-\frac{dP}{dy} - \frac{d\tau_{yz}}{dy} = 0 \tag{13.4-4}$$

Для степенной жидкости

$$\tau_{yz} = -m\left|\frac{dv_z}{d_y}\right|^{n-1}\frac{dv_z}{d_y}$$

Используя соответствующие граничные условия и предполагая, что течение установившееся, получим после интегрирования (заметим, что течение ориентировано вдоль отрицательного направления оси z):

$$v_z\,(y) = \frac{n}{n+1}\left(\frac{1}{m}\frac{dP}{dz}\right)^{1/n}\left(\frac{H}{2}\right)^{(n+1)/n}\left[\left(\frac{2\,|\,y\,|}{H}\right)^{(n+1)/n} - 1\right] \tag{13.4-5}$$

или

$$v_z\,(y) = \left(\frac{1}{1+s}\right)\left(\frac{1}{m}\frac{dP}{dz}\right)^{s}\left(\frac{H}{2}\right)^{1+s}[\,|\,\xi\,|^{1+s} - 1] \tag{13.4-6}$$

где $s = 1/n$; $\xi = 2y/H$.

Интегрируя по всему зазору щелевого отверстия, получим следующее соотношение между перепадом давления и расходом, приходящимся на единицу ширины q; перепад давлений считается положительным, если поток направлен противоположно оси z:

$$a = \frac{dP}{dz} = 2^{n+1}\,(2+s)^n m\,\frac{q^n}{H^{2n+1}} \tag{13.4-7}$$

Предположим, что на локальном участке коллектора, имеющего круглое поперечное сечение *, имеет место установившееся капил-

*Как показано на рис. 13.1, сечение коллектора может иметь каплевидную форму. Таким образом, математическая модель течения под давлением в канале эллиптического сечения в большей степени подходит для описания течения в коллекторе. Для несжимаемой ньютоновской жидкости эта задача была решена аналитически Дж. Г. Кнудсеном и Д. Л. Кацем (см. табл. 13.4 и рис. 13.29).

лярное течение, т. е. мы пренебрегаем кривизной канала, его конусностью и влиянием потока утечки в области щели. Получим соотношение, выведенное ранее:

$$-\frac{dP'}{dl} = \left(\frac{3+s}{\pi}\right)^n 2m\frac{Q^n(l)}{R(x)^{3n+1}} \qquad (13.4\text{-}8)$$

С точки зрения материального баланса расход $Q(l)$ в любом сечении коллектора равен расходу расплава, вытекающего из щели от этого сечения и до конца коллектора. Соответственно

$$Q(l) = Q(x) = q(W-x) \qquad (13.4\text{-}9)$$

Из уравнений (13.4-8) и (13.4-9) получим:

$$-\frac{dP'}{dl} = \left(\frac{3+s}{\pi}\right)^n 2m\frac{[q(W-x)]^n}{R(x)^{3n+1}} \qquad (13.4\text{-}10)$$

Подставляя (13.4-7) и (13.4-10) в итоговое уравнение (13.4-3), получим уравнение, учитывающее особенности реологического поведения степенной жидкости:

$$\frac{2^n(2+s)^n}{H^{2n+1}}\frac{dL}{dl} + \left(\frac{3+s}{\pi}\right)^n \frac{(W-x)^n}{[R(x)]^{3n+1}} = 0 \qquad (13.4\text{-}11)$$

Если ширина листа $2W$, а показатель степени реологического уравнения n, то в распоряжении конструктора остаются два геометрических параметра: R и H. Для данной кривизны оси коллектора dL/dl или dL/dx существует единственный закон изменения радиуса коллектора $R(x)$, который обеспечивает постоянство давления вдоль линии $z = \text{const}$. Следовательно, $P(0) \neq f(x)$. Это, а также то обстоятельство, что $H \neq f(x)$, обеспечивает достижение цели расчета. С другой стороны, при заданном $R(x)$ существует возможность варьирования параметра $L(l)$ или $L(x)$, который также позволяет достигнуть поставленной цели. Обычно для упрощения конструкции используют соотношение $dL/dl = \text{const}$. Отметим, что выражение (13.4-11) обеспечивает необходимое значение $R(0)$.

Однако не любые значения $R(x)$ и $R(l)$ или $L(x)$ оказываются приемлемыми. Если расчет дает результаты, реализация которых требует резкого искривления оси коллектора или резкого изменения его радиуса, то такая геометрия головки окажется несовместимой с допущениями, позволяющими использовать смазочную аппроксимацию. Кроме того, некоторые решения могут быть неприемлемы с точки зрения технологии или прочности. Итак, одни результаты могут быть предпочтительнее других, например, потому, что они получены вследствие более строгого подхода, или потому, что предложенная конструкция более проста. В первом случае конструкция будет надежнее, во втором — будут меньше затраты на изготовление головки.

На рис. 13.18 показано, что головка не заканчивается в плоскости $z = 0$. Поскольку расплавы полимеров являются вязкоупругими жидкостями, то головка «простирается» до $z = -D$, это обусловливает одинаковую предысторию течения всех жидких элементов на выходе.

При создании метода расчета головки мы пренебрегли вязкоупругими свойствами расплавов, принимая во внимание только существование аномалии вязкости.

Пример 13.4. Размеры коллектора листовальной головки.

Определим радиус коллектора для головки типа «вешалка»: коллектор — прямой, и его ось расположена под углом 5° к оси x (см. рис. 13.18). Размеры щели: $H = 0{,}05$ см, половина ширины $W = 100$ см. Индекс течения $n = 0{,}5$ (отметим, что для расчета нет необходимости указывать m).

Из уравнения (13.4-11) получим следующее выражение для $R(x)$:

$$[R(x)]^{3n+1} = -\frac{[(3+s)/\pi]^n H^{2n+1}(W-x)^n}{2^n(s+2)^n(dL/dl)}$$

где $dL/dl = -\sin\alpha = -0{,}0872$.

Для $n = 0{,}5$ данное выражение сводится к виду:

$$R(x) = 0{,}175(W-x)^{0,2}$$

Получим $R(0)$ и $R(90)$:

$$R(0) = 0{,}175 \cdot 2{,}51 = 0{,}44 \text{ (см)}; \qquad R(90) = 0{,}175 \cdot 1{,}58 = 0{,}277 \text{ (см)}$$

В конической стенке коллектора имеется щелевое отверстие, угловая величина которого равна β; очевидно, что $\sin|\beta(x)/2| = 0{,}5H/R(x)$. Таким образом, при $x = 0$ $\beta(0) = 13°$, а при $x = 90$ см $\beta(90) = 21°$. При такой конструкции конусность коллектора очень мала и составляет около $2 \cdot 10^{-3}$. Максимальный радиус коллектора примерно в 9 раз больше отверстия щели, и с уменьшением n конусность несколько уменьшается, в то время как зависимость радиуса коллектора от величины H увеличивается с уменьшением n. Радиус коллектора становится бесконечным при $\alpha = 0$ и очень чувствителен к величине α при ее малых значениях.

В литературе описаны и другие уравнения расчета головок для получения плоских пленок. В одном из них, предложенном Мак-Келви и Ито [58], предполагается постоянный расход по всей ширине щели, что достигается изменением размеров щелевого отверстия головки. Скорость сдвига на стенки для степенной жидкости, описываемая выражением

$$\dot{\gamma}_w = \frac{2(s+2)q}{H^2(x)} \qquad (13.4\text{-}12)$$

зависит от ширины щели, что позволяет управлять величиной ВЭВ экструдата. Метод конструирования листовальных головок, предложенный Пирсоном [57], предполагает, что щелевое отверстие головки имеет постоянные размеры, однако конусность коллектора меняется по ширине головки. Таким образом, в области между коллектором и щелевым отверстием головки $P = P(x, z)$, и течение имеет двухмерный характер. Это может повлиять на картину течения в области формующей щели, поскольку расплавы являются релаксирующими вязкоупругими жидкостями и обладают памятью.

Можно высказать следующие замечания по поводу всех известных методов расчета листовальных головок.

1. Течение в коллекторе и течение в щели рассматриваются независимо друг от друга, при этом пренебрегают возмущениями в обеих областях течения при переходе потока из коллектора в область щели, а также потерями давления на входе. Для уменьшения последних коллектору придают коническую и клиновидную форму.

2. Предполагается, что течение изотермическое. Однако в реальных процессах формования листа градиенты температур существуют как в расплаве, так и в головке [19].

3. Деформацией губок под действием давления при формовании расплава пренебрегают. Приближенно можно оценить ее величину, используя метод расчета прогиба балок и применяя итерационную процедуру, предложенную Пирсоном [57].

4. Конструкции рассмотренных выше головок предназначены только для переработки определенного полимера в конкретных выбранных для расчета условиях. Если использовать их для экструзии других полимеров, то листы будут иметь неодинаковую толщину. То же самое происходит, если изменить температуру экструзии полимера.

По этим причинам каждая листовальная головка оборудуется приспособлениями для тонкой регулировки зазора между губками щели. Обычно эта регулировка производится вручную. Однако в связи с высокой производительностью листовальных агрегатов ручная регулировка приводит к потерям материала. Поэтому в настоящее время применяют системы автоматической регулировки зазора. Для питания очень широких головок можно использовать несколько экструдеров, можно также установить червяк в коллектор Т-образной головки.

Для регулирования толщины получаемого листа в машинном направлении целесообразно использовать радиоактивные β-толщиномеры.

Можно рекомендовать следующую процедуру построения математической модели для расчета головки независимо от ее типа: 1) реальный поток заменяют последовательностью простых вискозиметрических течений; 2) составляют одно или несколько уравнений материального баланса, связывающих между собой объемные расходы вискозиметрических течений каждого типа; 3) принимая, что можно изменить один или несколько геометрических параметров головки, рассчитывают течение при одном или нескольких режимах экструзии, определяя для них значения упомянутых выше геометрических параметров головки как функции размеров изделия, реологических характеристик экструдируемого расплава и параметров процесса экструзии.

Описанный метод расчета головок показывает, что не существует единственной конструкции головки, позволяющей получать абсолютно равнотолщинные в поперечном направлении изделия. Однако существует множество альтернативных конструкций и соответственно множество уравнений для расчета головки, поскольку конструктор может заранее выбрать геометрический параметр головки, с помощью которого он будет добиваться заданной степени разнотолщинности.

Используя плоскощелевую головку, питаемую от нескольких экструдеров, можно совместно экструдировать расплавы двух и более полимеров. При этом можно формовать очень тонкие пленки (толщиной менее 25 мкм), каждый слой в которых обладает определенными свойствами: низким коэффициентом диффузии, химической инертностью (например, для упаковки пищевых продуктов), устойчивостью к истиранию. Таким образом, процесс соэкструзии можно рассматривать как метод нанесения очень тонких покрытий. Обычно головка для соэкструзии имеет раздельные патрубки с дросселями (рис. 13.1), направляющие расплавы к общему коллектору и выходной щели головки.

Задача математического описания стратифицированного (слоистого) течения полимерных расплавов между бесконечными параллельными пластинами со строго определенной поверхностью раздела может быть легко решена для ньютоновских жидкостей [59]; методом проб и ошибок можно решить ее и для степенных жидкостей (см. Пример 13.6). В действительности стратифицированное течение полимерных расплавов очень сложно, так как форма и положение поверхности раздела непрерывно меняются. Кхан и Хан [60] установили, что менее вязкий расплав обволакивает более вязкий, сильнее смачивая внутренние поверхности головки и образуя искривленную поверхность раздела. В длинных головках ситуация еще сложнее. Проблема межфазной стабильности имеет большое значение при производстве бикомпонентных волокон [61—63]. Два потока расплавов экструдируются в круглую фильеру, выходят из нее в виде концентрического круглого изделия, в котором менее вязкий компонент распределяется по периферии. Здесь, как и при смешении расплавов полимеров (см. гл. 11), определяющее значение имеет соотношение вязкостей, а не упругостей [63].

Уравнения расчета плоскощелевых головок для производства пленок выводят аналогично уравнениям для расчета листовальных головок. Различие заключается в очень малых размерах выходной щели головки и очень высоких скоростях сдвига, т. е. необходимо учитывать эластическую природу жидкостей и возможность неизотермического течения. Эффекты дробления поверхности экструдата ослабляются при ориентационном растяжении пленки.

В существующих головках плоские пленки растягивают вдоль их оси, что приводит к уменьшению не только толщины, но и ширины пленки (образованию своеобразной «шейки»). Кроме того, края плоской пленки обычно слегка утолщены, что вызывает необходимость обрезания кромок и приводит к образованию отходов. При критической степени вытяжки, равной примерно 20, Бергонзони и Дикреске [64] наблюдали явление резонанса при вытяжке экструдируемой плоской пленки. Отношение W_{max}/W_{min} может достигать при этом 10, а H_{max}/H_{min} — 5. Линеаризированный анализ стабильности двухосно-растянутой пленки, полученной из ньютоновской жидкости, показал [65], что критическая степень вытяжки равна 20,2. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в разд. 15.1.

13.5. Формование труб и рукавных пленок

Трубы и рукавные пленки получают экструзией полимера через кольцевой канал, который образован наружной частью головки и дорном. Головки с кольцевым каналом могут иметь различную

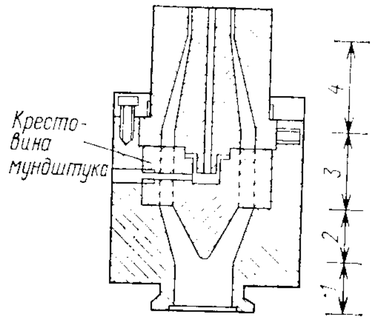


Рис. 13.19. Типичная конструкция головки с дорном для получения труб или рукавных пленок (*1—4* — зоны головки).

конструкцию. Так, дорн может быть установлен внутри корпуса головки на специальной крестовине (рис. 13.19). Течение в прямоточной головке такого типа оказывается осесимметричным. Однако серьезной проблемой является появление дефекта в виде сварного шва или полосы, возникающего в местах слияния потока, рассеченного крестовиной дорнодержателя. Несмотря на то что рассекающие поток препятствия расположены далеко от формующих губок, следы рассекания расплава полимера при обычных скоростях экструзии не успевают полностью «залечиться». Иначе говоря, в двух соседних слоях, разделенных крестовиной, не возобновляется тот уровень густоты зацеплений, который был характерен для полимера в массе. Это связано с тем, что время пребывания расплава в формующей щели меньше, чем время релаксации полимера. Как и следует ожидать, сварные швы имеют меньшую механическую прочность, а оптические свойства материала шва, отличающиеся от оптических свойств полимера в массе, делают этот шов видимым. Кроме того, наблюдаются колебания толщины пленок или труб. Это происходит, вероятно, из-за различной величины ВЭВ в области шва. Это же является причиной неравномерного распределения давлений в поперечном направлении. Во избежание отмеченных недостатков были созданы угловые головки (рис. 13.20), в которых дорн крепится к корпусу головки таким образом, что не создает никаких препятствий потоку в районе кольцевого зазора.

В отличие от плоскощелевых головок в данном случае не удается корректировать толщину пленки, просто изгибая губки и локально изменяя размер щели. Разнотолщинность в трубчатых головках составляет ± 10 % (в плоскощелевых головках, предназначенных для экструзии листов и плоских пленок, она равна ± 5 %). Увеличение разброса по толщине в трубчатых головках при получении рукавных пленок с последующим раздувом компенсируется применением вращающихся головок, позволяющих распределить отклонение толщины по всей ширине изделий.

В угловых головках расплав разделяется на входе в коллектор на отдельные потоки, которые встречаются вновь, описав относительно входного отверстия дугу длиной 180°. Более того, течение оказывается неосесимметричным, и часть расплава обтекает дорн по более длинной траектории. Следовательно, если кольцевой зазор в дорне по всему периметру одинаков,то объемный расход на стороне, противоположной входу в головку, окажется меньше, что приведет к возникновению разнотолщинности.

Существует несколько способов уменьшения разнотолщинности. Дорн можно установить не по центру головки, при этом кольцевой

зазор со стороны, более удаленной от входа, будет больше. Такая конструкция может обеспечить в принципе одинаковый расход по всему периметру щели, однако распределения скоростей сдвига и температур остаются по-прежнему неравномерными. В головке другой конструкции (см. рис. 13.20, *б*) поток на стороне, противоположной питающему трубопроводу, направлен вверх, что уменьшает длину траектории течения вокруг дорна и устраняет застойные зоны; кроме того, дорн располагается эксцентрично.

На рис. 13.20, *в* показан спиральный дорн, наиболее часто используемый при производстве рукавных пленок с раздувом. Эта конструкция является наиболее «гибкой» и обеспечивает равномерное распределение расхода, скоростей сдвига и температур, а на экструдате отсутствуют линии сварных швов. Питание производится через специальные «питающие отверстия». Через эти отверстия расплав поступает в спиральные каналы, нарезанные на поверхности дорна. Поперечное сечение спирали по мере удаления от входа умень-

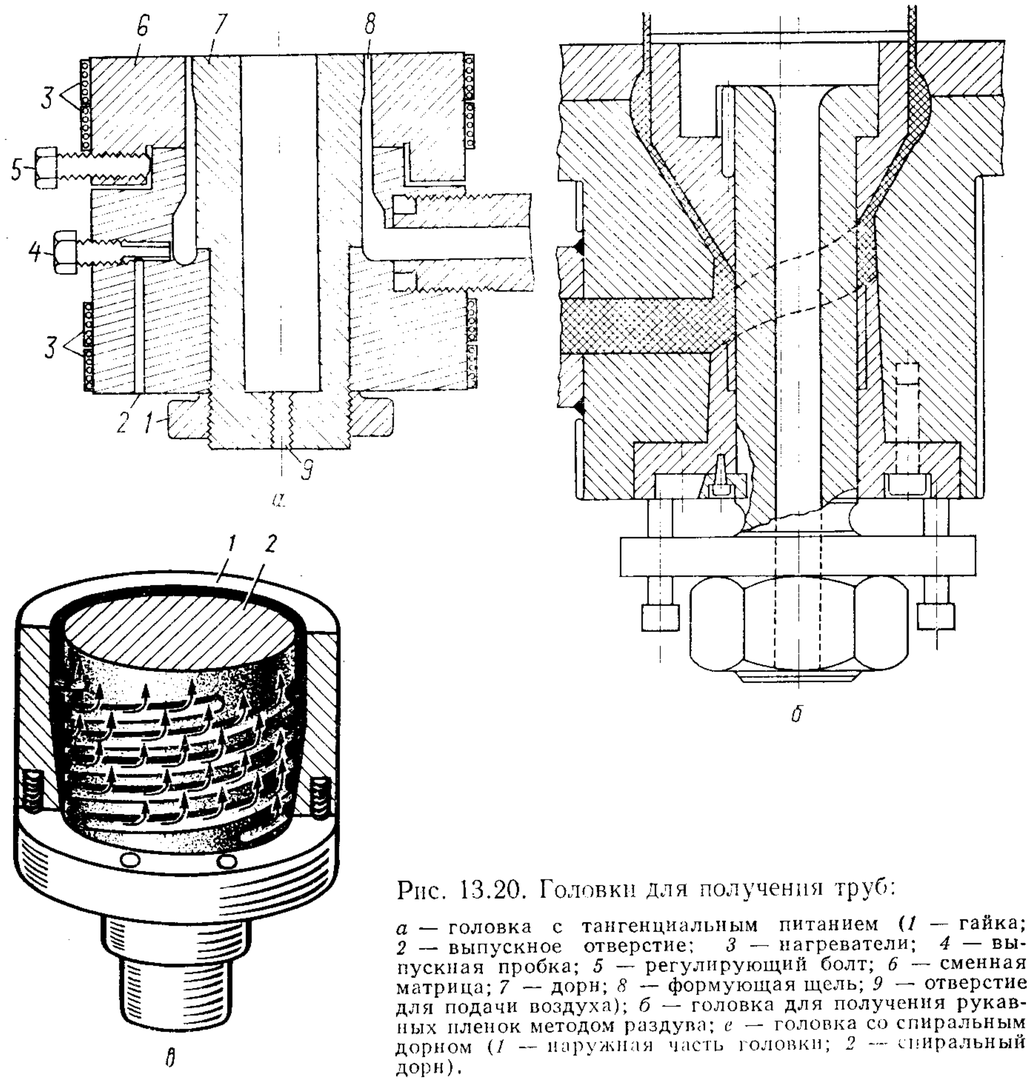


Рис. 13.20. Головки для получения труб:

а — головка с тангенциальным питанием (*1* — гайка; *2* — выпускное отверстие; *3* — нагреватели; *4* — выпускная пробка; *5* — регулирующий болт; *6* — сменная матрица; *7* — дорн; *8* — формующая щель; *9* — отверстие для подачи воздуха); *б* — головка для получения рукавных пленок методом раздува; *в* — головка со спиральным дорном (*1* — наружная часть головки; *2* — спиральный дорн).

шается, в то время как зазор между дорном и головкой увеличивается. В результате этого происходит смешение потоков расплава, выходящих из отдельных питающих отверстий.

Математические модели течения в рукавных головках описаны в работе [66].

При экструзии труб из непластифицированного ПВХ и ПЭ экструдат проходит через охлаждаемый водный дорн, затем через охлаждающую водяную баню, длина которой зависит от толщины трубы, охлаждается до температуры теплостойкости, затем его разрезают на отрезки нужной длины.

Определение перепада давления в трубных головках

Известно, что течение в каналах трубных головок представляет собой течение в кольцевых каналах с постоянной или изменяющейся площадью поперечного сечения, которые могут быть разделены различного рода препятствиями. Точное решение задач течения в таких каналах обычно требует применения численных методов. Однако можно получить ряд полезных и простых выражений для инженерных расчетов, исследуя установившееся изотермическое течение в зазоре между двумя концентрическими цилиндрами постоянных радиусов R_0 и R_i.

Рассмотрим течение в кольцевом зазоре при $R_i \leqslant r \leqslant R_0$ и $0 \leqslant \theta \leqslant 2\pi$. Пусть несжимаемая степенная жидкость течет в стационарных неизотермических условиях под действием перепада давления $\Delta P = P_0 - P_L$. Предположим, что течение полностью установившееся. Тогда z-компонента уравнения движения примет вид:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{1}{r}\frac{d}{dr}(r\tau_{rz}) \qquad (13.5\text{-}1)$$

Решая совместно уравнение (13.5-1) и уравнение, описывающее реологическое поведение степенной жидкости

$$\tau_{rz} = -m\left|\frac{dv_z}{dr}\right|^{n-1}\frac{\partial v_z}{\partial r} \qquad (13.5\text{-}2)$$

получим следующее выражение:

$$\frac{r}{m}\frac{dP}{dz} = \frac{d}{dr}\left(r\left|\frac{dv_z}{dr}\right|^{n-1}\frac{dv_z}{dr}\right) \qquad (13.5\text{-}3)$$

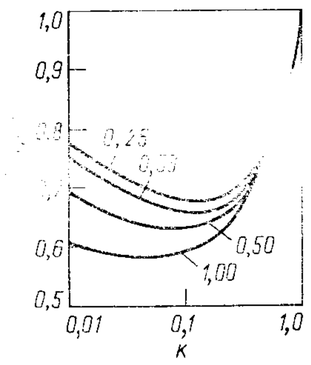
Пусть r^* — расстояние от оси канала до сечения, в котором скорость максимальна, т. е. $dv_z/dr = 0$ при $r = r^*$. В области I ($R_i \leqslant r \leqslant r^*$) $dv_z^{\mathrm{I}}/dr \geqslant 0$ и уравнение (13.5-3) принимает вид:

$$\frac{r}{m}\frac{dP}{dz} = \frac{d}{dr}\left[r\left(\frac{dv_z^{\mathrm{I}}}{dr}\right)^n\right] \qquad (13.5\text{-}4)$$

где $v_z^{\mathrm{I}}(R_i)$ — скорость в области I.

Граничные условия: $v_z^{\mathrm{I}}(R_i) = 0$ и $dv_z^{\mathrm{I}}/dr = 0$ при $r = r^*$.

Рис. 13.21. Изменение функции $F(n, \beta)$ в зависимости от $k = 1/\beta$ при течении степенных жидкостей в кольцевом зазоре. Числа у кривых — значения n.



Аналогично в области II ($r^* \leqslant r \leqslant R_0$) уравнение (13.5-3) можно записать следующим образом:

$$\frac{r}{m}\frac{dP}{dz} = -\frac{d}{dr}\left[r\left(-\frac{dv_z^{\mathrm{II}}}{dr}\right)^n\right] \qquad (13.5\text{-}5)$$

Граничные условия: $v_z^{\mathrm{II}}(R_0) = 0$ и $dv_z^{\mathrm{II}}/dr = 0$ при $r = r^*$.

Уравнения (13.5-4) и (13.5-5) можно непосредственно интегрировать, используя указанные граничные условия; значение r^* определяют из условия $v_z^{\mathrm{I}}(r^*) = v_z^{\mathrm{II}}(r^*)$. Эта задача была решена Фредриксоном и Бердом [67], которые получили соотношение, связывающее расход и перепад давления:

$$Q = \frac{\pi R_0^3}{s+2}\left(\frac{R_0\,\Delta P}{2mL}\right)^s\left(\frac{\beta-1}{\beta}\right)^{2+s}F(n, \beta) \qquad (13.5\text{-}6)$$

где $\beta = R_0/R_i$ — отношение радиусов концентрических цилиндров, а $F(n, \beta)$ — функция, зависящая от индекса течения и геометрии канала (рис. 13.21).

Для значений $0{,}4 \leqslant R_i/R_0 \leqslant 1{,}0$, которые характерны для относительно узких кольцевых зазоров, функция F оказывается независимой от индекса течения. В пределе, при $\beta \to 1$, данные, представленные в табл. 13.1, могут быть использованы для определения связи между объемным расходом и перепадом давлений, так как в этом случае течение соответствует течению между параллельными пластинами. Поэтому

$$Q = \frac{\pi R_0^3}{s+2}\frac{R_0\,\Delta P}{2mL}\left(\frac{\beta-1}{\beta}\right)^{2+s}\frac{1+\beta}{2\beta} \qquad (13.5\text{-}7)$$

где $W = \pi(R_i + R_0)$ (см. табл. 13.1).

Таким образом, перепад давления в прямых кольцевых секциях, образованных двумя соосными цилиндрами, может быть легко вычислен по уравнению (13.6-6) и рис. 13.21 или по уравнению (13.5-7) для очень узких кольцевых зазоров. Следует еще раз повторить, что при течении под давлением в кольцевом зазоре, как и во всех случаях течения под давлением, при использовании модели степенной жидкости ошибка возникает вследствие погрешностей, даваемых моделью в области низких скоростей сдвига. Кроме того, предположение об изотермичности также вносит ошибки и может привести к завышению разности $P_0 - P_L$. Кох и Макоско [19] измерили приращение температур на поверхности расплава ПЭНП при его течении через кольцевой зазор длиной 0,1 м и $R_i/R_0 = 0{,}5$ при 190 °С и ньютоновской скорости сдвига на стенке около 200 $с^{-1}$; оно составило 10—20 °С. Такой разогрев расплава приводит к снижению вязкости, особенно в области выхода.

При течении в конических кольцевых зазорах (зоны *2* и *4* в головке с креплением дорна при помощи крестовины — см. рис. 13.19) можно рассчитать перепад давления, применяя метод смазочной аппроксимации и используя уравнения (13.5-6) или (13.5-7) в зависимости от ширины кольцевого зазора. В обоих случаях $\beta = \beta(z)$ и $H = H(z)$. Можно использовать величины β и H, которые являются средними для участка очень малой длины с соответствующими значениями β_i или H_i, а затем суммировать перепад давления на каждом шаге расчета. Для слабоконических кольцевых зазоров, которые можно представить в виде практически параллельных пластин, можно использовать уравнение Рейнольдса (5.4-11).

В сходящихся или расходящихся зонах головок с кольцеобразным соплом частицы расплава получают осевое и радиальное ускорение. Если пренебречь радиальным ускорением (условие малой конусности), то z-компонента уравнения движения сведется к виду:

$$\rho v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{dP}{dz} - \left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rz}) - \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z}\right] \qquad (13.5\text{-}8)$$

Для очень вязких жидкостей членом $\rho v_z (\partial v_z/\partial z)$ можно пренебречь, и, таким образом

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tau_{rz}) - \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \qquad (13.5\text{-}9)$$

Если речь идет о сходящихся каналах, то первый член в правой части уравнения (13.5-9) с увеличением расстояния вдоль оси увеличивается, из-за чего dP/dz перестает быть константой и будет зависеть от z. Для вязкой жидкости $\partial \tau_{zz}/\partial z$ равно:

$$\tau_{zz} = -\bar{\eta}\frac{\partial v_z}{\partial z} \qquad (13.5\text{-}10)$$

Для приближенных расчетов можно воспользоваться средним значением dv_z/dz по зазору H. Так как $q = \bar{v}_z(z) H(z)$, то

$$\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} \approx \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{q}{H(z)}\right) = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{q}{H_0 - Az}\right) = -\frac{Aq}{(H_0 - Az)^2} \qquad (13.5\text{-}11)$$

где A — конусность.

Рассматривая уравнения (13.5-10) и (13.5-11), можно сделать вывод, что второй член правой части уравнения (13.5-9) для конических каналов никогда не равен нулю. Для более точных расчетов необходимо учитывать зависимость dv_z/dz от толщины.

Уорс и Парнаби [68] рассмотрели влияние упругости расплава полимера на вид выражения τ_{zz}. Используя уравнение Максвелла, они нашли, что

$$\tau_{zz} - \tau_{rr} \approx \tau_{zz} = \tau_{rz}^2/G \qquad (13.5\text{-}12)$$

Так как для конических каналов $\tau_{rz} = f(z)$, то $\partial \tau_{zz}/\partial z \neq 0$. Они установили, что при средней величине конусности падение давления, связанное с упругостью, составляет меньше 10 % от перепада давлений, обусловленного вязким трением. Они также рассчитали действующие на дорн силы давления и вязкого трения.

Возвращаясь к угловым головкам для экструзии труб, отметим, что для расчета течения в головке необходимо смоделировать двумерное течение в z- и 0-направлениях. Это достаточно сложная задача. Впервые модель течения в узких головках была предложена Пирсоном [69]. При моделировании область течения «выпрямили» и рассматривали двумерное течение в прямоугольных координатах между двумя пластинами. Расстояние между пластинами может изменяться таким образом, чтобы величина расхода оставалась неизменной. Формующая щель головки имеет постоянное сечение и образована двумя концентрическими цилиндрами. Результирующие расчетные уравнения имеют сложный вид, и их решение требует использования ЭВМ. Тем не менее можно получить результаты для изотермического течения как ньютоновских, так и степенных жидкостей. Гутфингер, Бройер и Тадмор [70] решили эту задачу, применив метод конечных разностей (МКР), рассмотренный в гл. 16. Этот приближенный, но сравнительно простой метод очень удобен для решения задачи двумерного медленного течения в узких зазорах. Результаты, полученные при помощи МКР, идентичны результатам Пирсона, но на их получение затрачивается меньше машинного времени.

Как упоминалось ранее, подводящий канал и формующая щель головки выполняют еще одну важную функцию. На этих участках расплав полимера должен «забыть» о неоднородной деформации, которой он подвергался при повороте потока. Уорс и Парнаби [68] назвали эти области зонами релаксации и, предполагая, что расплав ведет себя как простая жидкость Фойхта (см. разд. 6.4), приближенно рассчитали минимальную длину, необходимую для достижения желаемого уровня релаксации деформации, наложенной на входе.

Конструкция головки для получения цилиндрических заготовок при формовании с раздувом

Головки для производства труб несколько измененной конструкции используют для получения заготовок, применяемых в различного типа процессах формования с раздувом. В обычных экструзионных головках для формования раздувом (рис. 13.22) сферический дроссель *4* служит для компенсации изменений вязкости от партии к партии или при переходе на другой полимер. Кольцевой дроссель *9* служит для компенсации неравномерного распределения давлений по периферии щели и образует узкий кольцевой канал, который позволяет ликвидировать возмущения потока, возникающие на входе в головку. Центровочный винт *10* служит для окончательной регулировки и позволяет избежать колебаний толщины или диаметра заготовки.

Кольцевой зазор на выходе из головки имеет небольшую конусность. Угол конусности θ (рис. 13.23) является важной характеристикой конструкции головки и оказывает влияние на диаметр заготовки, ее профиль и толщину. Перемещая дорн вдоль оси, если угол $\theta > 0$, можно регулировать величину зазора.

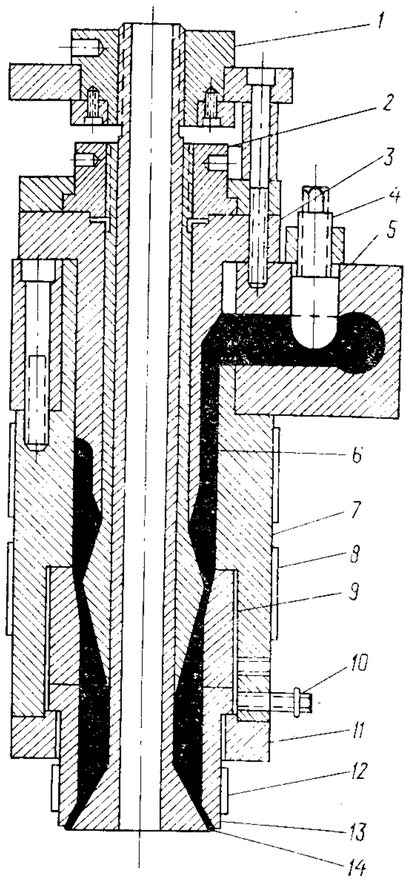


Рис. 13.22. Конструкция головки для экструзии цилиндрических заготовок для формования изделий методом раздува:

1 — гайка, регулирующая ширину щели; *2* — гайка для продольного перемещения дорна; *3* — корпус дорна; *4* — винтовой дроссель; *5* — питающий патрубок; *6* — расплав полимера; *7* — корпус головки; *8* — нагреватель; *9* — кольцевой дроссель; *10* — центровочный винт; *11* — прижимной фланец; *12* — нагреватель; *13* — матрица; *14* — наконечник дорна.

При больших значениях θ течение в конической щели становится невискозиметрическим; это связано с тем, что все компоненты скорости не равны нулю и $v_z/v_r \approx \operatorname{tg}\theta$. Именно поэтому не удается достоверно предсказать поведение расплава в процессе формования заготовки, исходя из реологических характеристик, определение которых проводили в условиях установившегося вискозиметрического течения. Кроме того, течение в каналах головки при формовании заготовки является неустановившимся как в аккумуляторных головках с плунжерными копильниками, так и в агрегатах с возвратно-поступательным перемещением червяка. Причинами этого являются резкое перемещение плунжера (червяка) и сжимаемость расплава; а так как время перемещения очень мало, то нестационарность реологических свойств является второй причиной, затрудняющей моделирование нестационарного процесса формования заготовки, исходя из сведений о свойствах расплава, определенных в режиме установившегося течения.

Так, по крайней мере, для ПЭВП течение при формовании заготовки происходит при скоростях, превышающих критические, при которых наблюдается дробление экструдата (см. рис. 15.16). На это указывает помутнение части заготовки, отформованной на той стадии цикла формования, на которой происходит уменьшение скорости течения. Формование заготовок (особенно больших размеров) с высокими скоростями уменьшает вероятность их деформации (вытяжки) под действием собственного веса, а также вероятность снижения

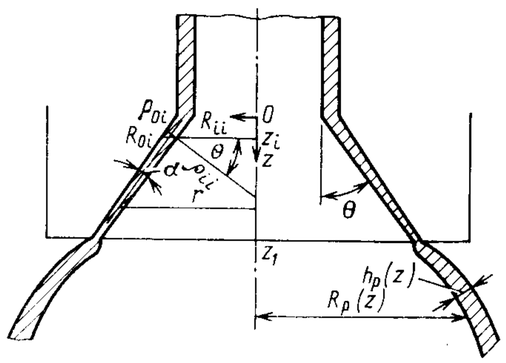


Рис. 13.23. Сечение выходной части головки для формования цилиндрической заготовки при экструзионно-выдувном формовании.

диаметра заготовки или образования складок на ее поверхности.

Из сказанного ясно, что строгое решение задачи течения в головках для формования с раздувом затруднено, и можно получить только приближенное выражение, связывающее расход и перепад давления (уравнение расчета головки). Полагая, что локальный поток является кольцевым (т. е. применяя смазочную аппроксимацию) и поведение жидкости описывается степенным законом, уравнение (13.5-6) можно использовать для описания течения в пределах участков достаточно малой длины, расположенных друг за другом в направлении увеличения диаметра канала.

13.6. Наложение изоляции на провод и кабель

Экструзионные головки для нанесения покрытий используют при нанесении изоляции на токопроводящие жилы и при формовании оболочки на пучке ранее изолированных друг от друга проводов для их механического упрочнения или с целью защиты от внешних воздействий.

Оголенный провод разматывают, иногда применяя для этого устройства с контролируемым натяжением, и подогревают до T_g или T_m экструдируемого полимера; это делается для того, чтобы увеличить адгезию изоляции к проводу и одновременно удалить влагу или масло с поверхности проводника. Проволоку вводят в центральное отверстие дорна угловой экструзионной головки. Выйдя из дорна, проволока попадает в расплав, обволакивающий ее поверхность. Так как скорость движения проволоки (контролируемая натяжным барабаном, установленным в конце линии) обычно выше, чем средняя скорость течения расплава, то происходит «вытяжка» расплава (степень вытяжки $^1/_4$). На выходе из головки изоляцию нагревают в струе горячего воздуха или в газовом пламени с целью поверхностного обжига и завершения релаксационных процессов, при этом поверхность изоляции становится блестящей.

Проволока с нанесенной на нее изоляцией поступает в охлаждающую ванну, где в качестве охлаждающей среды обычно используют воду. Длина охлаждающей ванны зависит от скорости экструзии, диаметра проволоки (или кабеля) и толщины изоляции. Длина ванны для охлаждения изоляции из кристаллических полимеров больше, чем для охлаждения изоляции из аморфных полимеров, так как процесс кристаллизации является экзотермическим. Для охлаждения кабелей, эксплуатируемых в морской воде, ванны (длина которых достигает 90 м) разделены на отдельные отсеки, содержащие воду с последовательно понижающейся температурой (обычно в интервале 80—100 °С), что предотвращает резкое охлаждение поверхности изоляции, которое может вызвать термические напряжения *.

* Силовые кабели с химически сшитой изоляцией из полиэтилена низкой плотности выдерживают в течение длительного времени в паровых вулканизаторах длиной 100—300 м.

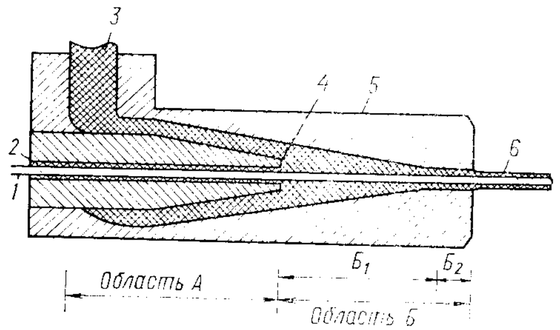


Рис. 13.24. Схема головки для нанесения изоляции на проволоку:
1 — жила; *2* — зазор (около 0,005 см); *3* — расплав из экструдера; *4* — конец дорна; *5* — формующая головка; *6* — проволока с нанесенной изоляцией.

Вышедшая из охлаждающей ванны изолированная жила попадает на тянущий барабан, регулирующий ее натяжение, после чего охлаждение может быть продолжено. Изолированная проволока проходит через измерительные устройства, контролирующие наличие дефектов в изоляции и ее толщину. Полученная информация используется для регулирования скорости вытяжки или скорости вращения червяка.

Для нанесения покрытий на проволоку и кабели используют угловые головки двух типов. Головки первого типа — с кольцевым зазором или трубные. Конструкция трубных головок обсуждалась в разд. 13.5. В данном случае расплав, экструдируемый в виде тонкостенной трубы, прижимают к проводнику на выходе из головки при помощи разрежения, создаваемого в зазоре между проводником и направляющей. Величина зазора обычно составляет около 0,2 мм. Такие трубные головки используют для нанесения высоковязких расплавов на кабели или очень тонкие проводники.

Экструзионные головки второго типа называются напорными. Расплав полимера контактирует с проводником внутри головки (рис. 13.24). Зазор между направляющей и проводником в этом случае должен быть достаточно мал (около 0,05 мм), так как у конца направляющей расплав находится под давлением. Головки этого типа обычно применяют для нанесения изоляции на проволоку. Потери давления в кабельной головке могут создаваться в двух областях (см. рис. 13.24).

Течение в области A имеет такой же характер, что и в канале, подводящем расплав. Таким образом, перепад давления в этой области можно оценить, используя смазочную аппроксимацию и применяя уравнение (13.5-6). В области $Б$ роль одной из стенок канала играет проволока, которая движется со скоростью V. Таким образом, суммарный расход складывается из расхода вынужденного течения и расхода потока под давлением.

Суммарное вынужденное течение и течение под давлением в кольцевом зазоре

Впервые задача о суммарном вынужденном течении и течении под давлением в кольцевом зазоре была рассмотрена Мак-Келви [71], исследовавшим изотермическое течение несжимаемой ньютоновской жидкости в головке, толщина кольцевого зазора которой H намного меньше, чем диаметр проволоки, равный $2R_i$. Суммируя вынужденный поток и поток под давлением между параллельными пластинами, получим (см. разд. 10.2) следующее выражение:

$$Q = Q_d + Q_p = \frac{VWH}{2} + \frac{WH^3\Delta P}{12\mu L} \qquad (13.6\text{-}1)$$

где W — средний периметр кольцевого зазора.

Этот расход должен быть равен расходу полимера, покрывающего проволоку слоем толщиной h:

$$Q = \pi V\left[(R_i + h)^2 - R_i^2\right] = \pi V h\,(2R_i + h) \qquad (13.6\text{-}2)$$

Из уравнений (13.6-1) и (13.6-2) получим простое выражение которое можно использовать для оценки перепада давления ΔP

$$\Delta P = \frac{6\mu VL}{H^2}\left[\frac{4h\pi}{WH}\left(R_i + \frac{h}{2}\right) - 1\right] \qquad (13.6\text{-}3а)$$

При $W = 2\pi\,(R_i + h/2)$ это выражение сводится к виду:

$$\Delta P = 6\mu LV\,(2 - H)/H^3 \qquad (13.6\text{-}3б)$$

Оно дает полуколичественную зависимость перепада давления от условий процесса (V, h), геометрических параметров (L, H) и вязкости (μ). Более строгий подход к указанной проблеме, учитывающий псевдопластичность расплавов полимеров и кривизну канала, требует числового решения. Он будет рассмотрен ниже.

Допустим, что в области с координатами $R_i \leqslant r \leqslant R_0$, $0 \leqslant z \leqslant L$, $0 \leqslant 0 \leqslant 2\pi$ существует сечение $r = r^* = \lambda R_0$, в котором скорость имеет максимальное значение, а напряжение сдвига τ_{rz} равно нулю. В этом случае интегрируя уравнение (13.5-1) для условий изотермического и полностью установившегося течения в этой зоне, получим:

$$\tau_{rz} = -\frac{r}{2}\frac{dP}{dz} + \frac{C_1}{r} \qquad (13.6\text{-}4)$$

При условии $\tau_{rz}\,(\lambda R_0) = 0$ получим константу интегрирования:

$$C_1 = \frac{1}{2}\frac{dP}{dz}(\lambda R_0)^2 \qquad (13.6\text{-}5)$$

Используя полученные результаты и степенное уравнение течения (13.5-2), придем к выражению

$$-\tau_{rz} = \frac{1}{2}\frac{dP}{dz}\left[r - \frac{(\lambda R_0)^2}{r}\right] = m\left|\frac{dv_z}{dr}\right|^{n-1}\frac{dv_z}{dr} \qquad (13.6\text{-}6)$$

В области I (при $R_i \leqslant r \leqslant \lambda R_0$) $dv_z^I/dr \geqslant 0$ это уравнение можно записать в виде:

$$\frac{dv_z^I}{dr} = \left\{\frac{1}{2m}\frac{dP}{dz}\left[r - \frac{(\lambda R_0)^2}{r}\right]\right\}^s \qquad (13.6\text{-}7)$$

Интегрируя и учитывая, что $v_z^I\,(R_i) = V$, получим:

$$v_z^I(r) = V + \left(-\frac{1}{2m}\frac{dP}{dz}\right)^s \int_{R_i}^{r}\left[-r + \frac{(\lambda R_0)^2}{r}\right]^s dr \qquad (13.6\text{-}8)$$

Аналогично для области II (где $\lambda R_0 \leqslant r \leqslant R_0$) $dv_z^{II}/dr < 0$. Интегрируя и используя граничные условия $v_z(R_0) = 0$, получим:

$$v_z^{II}(r) = \left(-\frac{1}{2m}\frac{dP}{dz}\right)^s \int_r^{R_0} \left[r - \frac{(\lambda R_0)^2}{r}\right] dr \qquad (13.6\text{-}9)$$

Однако получить выражения для v_z^I и v_z^{II} (т. е. эпюру скоростей) можно только после того, как будет определена величина λ. Для определения λ используются граничные условия

$$v_z^I(\lambda R_0) = v_z^{II}(\lambda R_0) \qquad (13.6\text{-}10)$$

Тогда имеем:

$$V + \left[-\left(\frac{dP}{dz}\right)\Big/ 2m\right]^{-s} \int_{R_i}^{\lambda R_0} \left[-r + \frac{(\lambda R_0)^2}{r}\right] dr = \int_{\lambda R_0}^{R_0} \left[r - \frac{(\lambda R_0)^2}{r}\right] dr \qquad (13.6\text{-}11)$$

Значение λ можно получить, решая это уравнение численным методом. Теперь можно вычислить поле скоростей v_z^I и v_z^{II} и зависимость расход — перепад давления. Числовые значения были получены Качо-Сильвестрини [72] методом конечных разностей. На рис. 13.25 показаны графики зависимости между перепадом давления, скоростью проволоки и объемным расходом в кабельных кольцевых головках. Обычно такие результаты справедливы и для слабоконических каналов (область головки B_1 на рис. 13.24). Однако в кабельных головках для нанесения изоляции скорость проволоки очень высока, в результате чего может возникнуть градиент давления, подобный градиенту давления в слоях смазки [см. (10.4-6)], что серьезно усложняет результирующее течение.

Сравнительно недавно Тэннер применил метод конечных элементов (МКЭ) для исследования течения в кабельных головках (рис. 13.26, *а*). Область потока в центральной части головки, в которой ожидается появление положительного градиента давлений, показана на рис. 13.26, *б*. Совместное влияние сужающегося потока и движущейся проволоки приводит к появлению замкнутых линий тока в верхней части угловой области. Это вихревое течение может иметь существенное значение, поскольку оно сходно с течением на входе в головку и связано с дроблением поверхности экструдата. В головках, применяемых в промышленности, конусность очень мала, и циркуляционное течение, вероятно, не возникает.

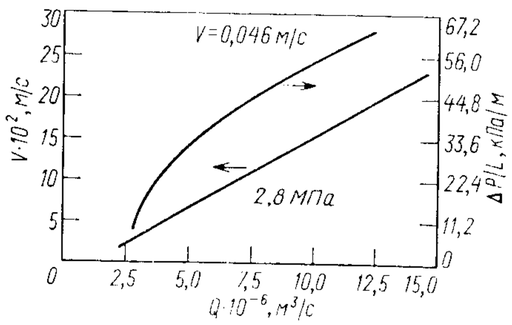


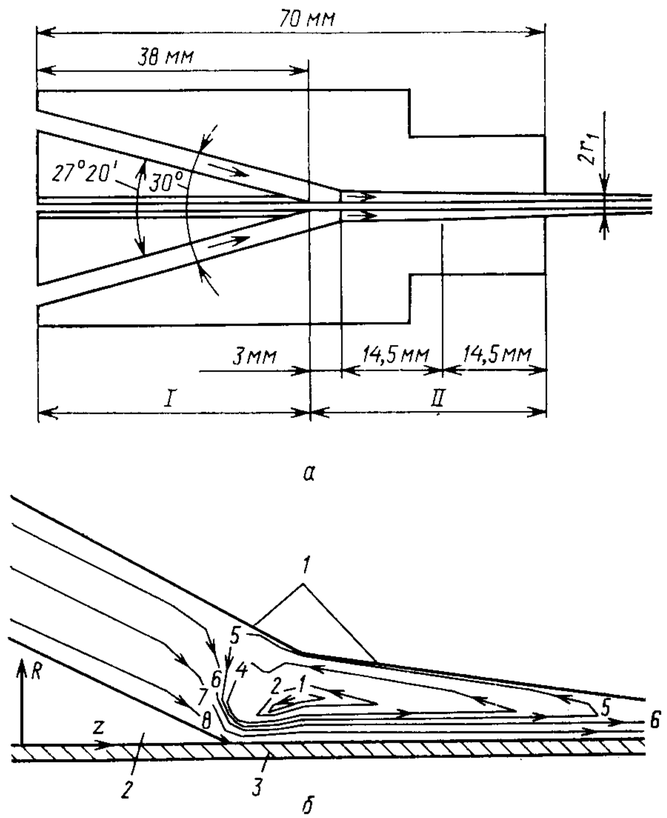
Рис. 13.25. Результаты расчета численным методом вынужденного течения и течения под давлением при формовании ПЭВП марки Marlex-50 [72]; $T = 190$ °C.

Наконец, при высоких скоростях экструзии существенную роль могут играть неизо-

Рис. 13.26. Головка для нанесения изоляции * на проволоку (*а*) и линии тока ньютоновской жидкости в центральной части головки (*б*):

1 — головка; *2* — направляющая проволоки; *3* — проволока; *I* — кольцевая область; *II* — область головки. Толщина изоляции равна 0,4 диаметра проволоки. Линии тока, образующие поверхность изоляции, лежат между линиями тока под номерами 5 и 6.

* См. *Fenner R. T.*, Extruder Screw Design, Illife, London, 1970.



термические эффекты. Это означает, что наряду с уравнением движения необходимо рассматривать и уравнение энергии. Рассуждения, приведенные в разд. 13.1, справедливы и для данной задачи, в особенности в отношении больших локальных приращений температуры. Решение задачи такого неизотермического течения может быть осуществлено методом конечных разностей.

Задача устойчивости при эксцентричном и некоаксиальном расположении провода в матрице головки рассматривалась в работе [74]. Авторы пришли к выводу, что для жидкости Колла-Элликса отрицательный знак второго коэффициента нормальных напряжений заставляет ось проволоки выравниваться в одну линию с осью головки (см. Задача 13.15).

Задача об охлаждении и затвердевании слоя расплава, нанесенного на проволоку или кабель, может быть решена либо методом Моррисона [75], при котором энергетический баланс определяется отдельно для каждой фазы (в случае кристаллических полимеров) с отдельным уравнением баланса на поверхности раздела, либо методом, описанным в разд. 9.4, где переход первого ряда учтен в величине C_p, изменяющейся с температурой. Решение задачи об охлаждении нанесенного на проволоку полимера получено Бигсом и Гюнтером [76] в предположении, что термомеханические свойства постоянны (см. Задачу 9.9).

13.7. Экструзия профильных изделий

Профильными изделиями называют все изделия, имеющие поперечное сечение, отличное от круглого, кольцевого или очень широкого и тонкого прямоугольного (плоская пленка или лист). Сложная форма поперечного сечения существенно усложняет граничные условия. Более того, сечение профилирующей щели может меняться по ширине головки в соответствии с профилем экструдируемого изделия, в результате чего возрастает вероятность возникновения поперечного перепада давлений и появления компонент скорости в поперечном направлении, а предсказание величины ВЭВ экструдата при формовании вязкоупругих жидкостей затрудняется. По этим причинам профильные головки в настоящее время проектируют методом «проб и ошибок», а заданная форма экструдата достигается путем применения калибрующих приспособлений, которые воздействуют на экструдат после его выхода из головки.

Задача описания установившегося изотермического течения в прямолинейных каналах некруглого сечения вызывала значительный интерес у теоретиков. Результаты исследований (выполненных численным методом) указывают на то, что в случае течения ньютоновских жидкостей одномерное течение, имеющее только осевую компоненту скорости, неплохо удовлетворяет уравнениям неразрывности движения [77—79]. Это справедливо и в случае степенных жидкостей. При формовании неньютоновских вязкоупругих жидкостей появляются нормальные напряжения. Для таких жидкостей (т. е. жидкостей, описываемых уравнениями, предсказывающими развитие нормальных напряжений в процессе вискозиметрического течения) теоретический анализ показывает, что в каналах с неоднородным поперечным сечением возникают вторичные потоки. В частности, можно показать, что нулевое значение второго коэффициента нормальных напряжений является необходимым, но не достаточным условием отсутствия вторичного потока [81]. Очевидно, что математическое исследование течения в каналах некруглого сечения, основанное на использовании уравнений состояния, которые, строго говоря, справедливы только для вискозиметрического течения, сможет дать только качественную картину.

До настоящего времени течение с низкими значениями числа Рейнольдса в некруглых каналах не было исследовано достаточно полно. Было проведено лишь исследование жидкостей, при течении которых развиваются нормальные напряжения [82, 83]. Вторичные потоки типа завихрений наблюдали при течении разбавленных водных растворов полиакриламида в прямоугольных каналах. Следует отметить, что эти завихрения (если они существуют) оказывают очень слабое влияние на величину расхода через головку.

Исследуем более внимательно некоторые проблемы, возникающие при проектировании головок для экструзии профильных изделий. Рассмотрим линии тока в трубе прямоугольного сечения, рассчитанные для степенной жидкости ($n = 0{,}5$, рис. 13.27). Хотя распределение скоростей имеет симметричный характер, оно все же зависит

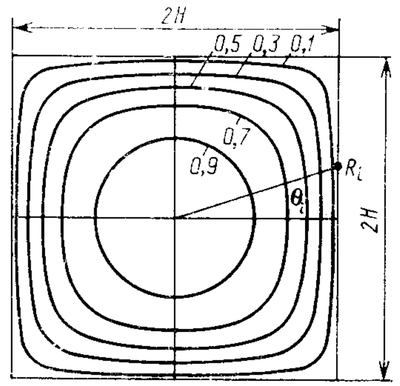


Рис. 13.27. Кривые постоянных значений v/V_0 (числа у кривых) для течения степенной жидкости в прямоугольном канале ($n = 0{,}5$).

от θ, где θ — угол, замеренный в плоскости, нормальной к направлению течения. Очевидно, что градиент скорости dvz/dr (где r — «эффективный радиус») также зависит от угла θ. Поэтому в каждом квадранте для каждого значения угла θ существует своя зависимость градиента скорости от радиальной координаты. При $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$ эффективный радиус $r = H$ и градиент скорости высок, тогда как при $\theta = \pi/4$ $r = 2H$ и градиент скорости мал. Следовательно, если расплав экструдируют через канал прямоугольного сечения, то величина ВЭВ расплава оказывается больше вблизи середины его боковых сторон, поскольку здесь преобладают высокие скорости сдвига. Поэтому форма поперечного сечения экструдата отличается от формы поперечного сечения головки. Иными словами, для получения экструдата прямоугольного сечения необходима матрица, имеющая в сечении форму четырехконечной звезды, боковые стороны которой вогнуты внутрь. Меняя величину кривизны стенок (т. е. пользуясь зависимостью величины ВЭВ экструдата от напряжений сдвига), можно воздействовать на форму экструдата (см. Задачу 13.10). Различия формы и площади поперечного сечения обусловлены в основном зависимостью величины ВЭВ экструдата от значения θ.

Как показано на рис. 13.28, величина ВЭВ и форма экструдата зависят от отношения L/D для матрицы головки. Отношение площади сечения экструдата к площади сечения матрицы с увеличением L/R_{eff} уменьшается. Этот эффект наблюдался также в кольцевых головках. Это явление связывают с релаксацией деформаций, накопленных на входе в капилляр. Второй эффект тоже достаточно интересен и важен. При очень малых значениях L/R_{eff}, хотя величина ВЭВ велика, форма экструдата в большей мере соответствует форме выходного отверстия головки, чем при большом L/R_{eff}. Причина этого заключается в следующем. По-видимому, в коротких капиллярах поле напряжений не успевает сформироваться пол-

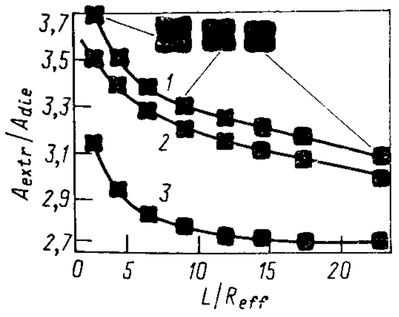


Рис. 13.28. График зависимости отношения площади поперечного сечения экструдера к площади поперечного сечения фильеры A_{extr}/A_{die} от L/R_{eff} при экструзии ПЭНП через головку с выходным отверстием в виде квадрата с вогнутыми сторонами (R_{eff} равен величине $2A_{die}$, деленной на периметр выходного отверстия). Значения T и $\Gamma_{eff} = 40/\pi R_{eff}^3$ соответственно: *1* — 196 °С, 79 $с^{-1}$; *2* — 189 °С, 56 $с^{-1}$; *3* — 180 °С, 30 $с^{-1}$.

ностью; по крайней мере, это проявляется в том, что в потоке возникают деформации сдвига, величина которых не зависит от продольной координаты, поэтому на них не сказывается влияние изменяющихся в зависимости от величины θ градиентов скорости и релаксирующих деформаций. Более того, при малых значениях L/R_c в потоке расплава преобладают входовые деформации растяжения, которые маскируют влияние зависящих от значения θ полей скоростей обратимых деформаций сдвига. Дополнительным преимуществом являются малые потери давления в головках с короткой матрицей.

Обтекаемая форма каналов так же необходима для головок со сложным профилем, как и для головок простой конфигурации. Поэтому применяют наборные пластинчатые матрицы, состоящие из тонких пластин, расположенных одна за другой [84]. Поперечное сечение канала в каждой пластине отличается от сечения в предыдущей пластине таким образом, чтобы обеспечить плавный переход расплава к последующей пластине. Такая конструкция допускает простую подгонку профиля поперечного сечения головки и облегчает ее изготовление. Для таких головок пока не существует даже приближенных уравнений расчета. На практике необходимую форму выходного отверстия получают многократным спиливанием металла с пластин.

В заключение полезно свести в таблицы ряд выражений, описывающих изотермическое течение под давлением, применяемых для моделирования течения в головке. В табл. 13.1—13.3 представлены уравнения течения ньютоновской, степенной жидкостей и жидкости Эллиса между параллельными пластинами (табл. 13.1), в цилиндрических каналах (табл. 13.2) и в кольцевых каналах (табл. 13.3).

В табл. 13.4 указаны соотношения объемный расход — перепад давления (характеристика головки), полученные численным методом, для течения ньютоновских жидкостей в каналах следующей формы: эксцентрический кольцевой, эллиптический, равносторонний и равнобедренный треугольники, полукруглый, круговой сектор и конический. Представлена зависимость Q от ΔP для течения ньютоновской жидкости в прямоугольных и квадратных каналах.

На рис. 13.29 представлен коэффициент формы M_0 для те-

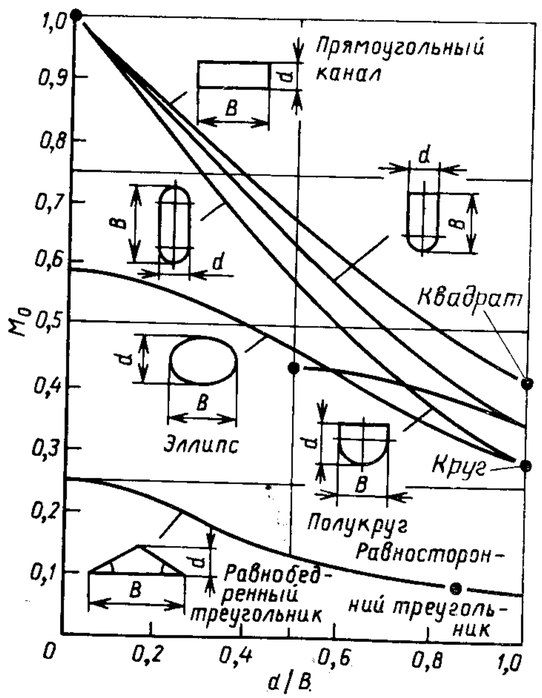
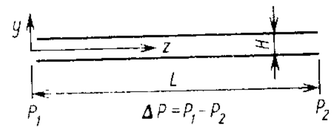


Рис. 13.29. Зависимость коэффициента формы от конструкции выходного отверстия головки.

Таблица 13.1. Течение под давлением между параллельными пластинами



Ньютоновская жидкость $\tau_{yz} = -\mu \frac{dv_z}{dy}$	Степенная жидкость $\tau_{yz} = -m \left\lvert \frac{dv_z}{dy} \right\rvert^{n-1} \frac{dv_z}{dy}$
$\tau_{yz}(y) = \frac{\Delta P}{L} y$; $\tau_w = \tau_{yz} \frac{H}{2} = \frac{H\Delta P}{2L}$	$\tau_{yz}(y) = \frac{\Delta P}{L} y$; $\tau_w = \tau_{yz} \frac{H}{2} = \frac{H\Delta P}{2L}$
$-\dot\gamma_{yz}(y) = \frac{\Delta P}{\mu L} y$;	$-\dot\gamma_{yz}(y) = \left(\frac{\Delta P}{mL} y\right)^s$ $(y \geqslant 0)$;
$\dot\gamma_w = -\dot\gamma_{yz} \frac{H}{2} = \frac{H\Delta P}{2\mu L}$	$\dot\gamma_w = -\dot\gamma_{yz} \frac{H}{2} = \left(\frac{H\Delta P}{2mL}\right)^s$
$v_z(y) = \frac{H^2\Delta P}{8\mu L}\left[1 - \left(\frac{2y}{H}\right)^2\right]$;	$v_z(y) = \frac{H}{2(s+1)}\left(\frac{H\Delta P}{2mL}\right)^s \left[1 - \left(\frac{2y}{H}\right)^{s+1}\right]$ $(y \geqslant 0)$;
$v_z(0) = v_{\max} = \frac{H^2\Delta P}{8\mu L}$	$v_z(0) = v_{\max} = \frac{H}{2(s+1)}\left(\frac{H\Delta P}{2mL}\right)^s$
$\langle v_z \rangle = \frac{2}{3} v_{\max}$;	$\langle v_z \rangle = \frac{s+1}{s+2} v_{\max}$;
$Q = \frac{WH^3\Delta P}{12\mu L}$	$Q = \frac{WH^2}{2(s+2)}\left(\frac{H\Delta P}{2mL}\right)^s$

Жидкость Эллиса

$$\tau_{yz} = -\eta(\tau)\frac{dv_z}{dy};\quad \eta(\tau) = \frac{\eta_0}{1 + (\tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}};\quad \tau = |\tau_{yz}|$$

$$\tau_{yz}(y) = \frac{\Delta P}{L} y;\quad \tau_w = \tau_{yz}\frac{H}{2} = \frac{H\Delta P}{2L};\quad -\dot\gamma_{yz} = \frac{\Delta P}{\eta_0 L} y\left[1 + \left(\frac{\Delta P y}{\tau_{1/2} L}\right)^{\alpha-1}\right]$$

$$\dot\gamma_w = -\dot\gamma_{yz}\frac{H}{2} = \frac{H\Delta P}{2\eta_0 L}\left[1 + \left(\frac{H\Delta P}{2\tau_{1/2} L}\right)^{\alpha-1}\right]$$

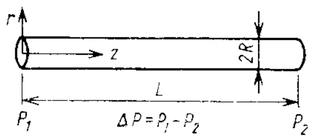
$$v_z(y) = \frac{H^2\Delta P}{8\eta_0 L}\left\{\left[1 - \left(\frac{2y}{H}\right)^2\right] + \frac{2}{1+\alpha}\left(\frac{H\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\left[1 - \left(\frac{2y}{H}\right)^{\alpha+1}\right]\right\}$$

$$v_z(0) = v_{\max} = \frac{H^2\Delta P}{8\eta_0 L}\left[1 + \frac{2}{1+\alpha}\left(\frac{H\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\right]$$

$$\langle v_z \rangle = \frac{2}{3} v_{\max}\left[1 + \frac{3}{2+\alpha}\left(\frac{H\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\right] \Big/ \left[1 + \frac{2}{1+\alpha}\left(\frac{H\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\right]$$

$$Q = \frac{WH^3\Delta P}{12\eta_0 L}\left[1 + \frac{3}{2+\alpha}\left(\frac{H\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\right]$$

Таблица 13.2. Течение под давлением в круглой трубе



Ньютоновская жидкость $\tau_{rz} = -\mu \dfrac{dv_z}{dr}$	Степенная жидкость $\tau_{rz} = -m \left\lvert \dfrac{dv_z}{dr} \right\rvert^{n-1} \dfrac{dv_z}{dr}$
$\tau_{rz}(r) = \dfrac{\Delta P}{2L} r; \quad \tau_w = \tau_{rz}(R) = \dfrac{R\Delta P}{2L}$	$\tau_{rz}(r) = \dfrac{\Delta P}{2L} r; \quad \tau_w = \tau_{rz}(R) = \dfrac{R\Delta P}{2L}$
$-\dot\gamma_{rz}(r) = \dfrac{\Delta P}{2\mu L} r;$	$-\dot\gamma_{rz}(r) = \left(\dfrac{\Delta P r}{2mL}\right)^s;$
$\dot\gamma_w = -\dot\gamma_{rz}(R) = \dfrac{R\Delta P}{2\mu L}$	$\dot\gamma_w = -\dot\gamma_{rz}(R) = \left(\dfrac{R\Delta P}{2mL}\right)^s$
$v_z(r) = \dfrac{R^2\Delta P}{4\mu L}\left[1 - \left(\dfrac{r}{R}\right)^2\right];$	$v_z(r) = \dfrac{R}{1+s}\left(\dfrac{R\Delta P}{2mL}\right)^s\left[1 - \left(\dfrac{r}{R}\right)^{s+1}\right];$
$v_z(0) = v_{\max} = \dfrac{R^2\Delta P}{4\mu L}$	$v_z(0) = v_{\max} = \dfrac{R}{1+s}\left(\dfrac{R\Delta P}{2mL}\right)^s$
$\langle v_z\rangle = \dfrac{1}{2} v_{\max};$	$\langle v_z\rangle = \dfrac{s+1}{s+3} v_{\max};$
$Q = \dfrac{\pi R^4 \Delta P}{8\mu L}$	$Q = \dfrac{\pi R^3}{s+3}\left(\dfrac{R\Delta P}{2mL}\right)^s$

Жидкость Эллиса

$$\tau_{rz} = -\eta(\tau)\frac{dv_z}{dr}; \quad \eta(\tau) = \frac{\eta_0}{1 + (\tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}}; \quad \tau = |\tau_{rz}|$$

$$\tau_{rz}(r) = \frac{\Delta P}{2L} r; \quad \tau_w = \tau_{rz}(R) = \frac{R\Delta P}{2L}; \quad -\dot\gamma_{rz}(r) = \frac{\Delta P}{2\eta_0 L} r\left[1 + \left(\frac{\Delta P r}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\right]$$

$$\dot\gamma_w = -\dot\gamma_{rz}(R) = \frac{R\Delta P}{2\eta_0 L}\left[1 + \left(\frac{R\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\right]$$

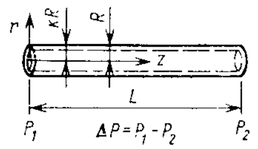
$$v_z(r) = \frac{R^2\Delta P}{4L\eta_0}\left\{\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] + \frac{2}{1+\alpha}\left(\frac{R\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{\alpha+1}\right]\right\}$$

$$v_z(0) = v_{\max} = \frac{R^2\Delta P}{4L\eta_0}\left[1 + \frac{2}{1+\alpha}\left(\frac{R\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\right]$$

$$\langle v_z\rangle = \frac{1}{2} v_{\max}\left[1 + \frac{4}{3+\alpha}\left(\frac{R\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\right]\Big/\left[1 + \frac{2}{1+\alpha}\left(\frac{R\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\right]$$

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta_0 L}\left[1 + \frac{4}{3+\alpha}\left(\frac{R\Delta P}{2L\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}\right]$$

Таблица 13.3. Течение в кольцевом канале



Ньютоновская жидкость[a] $\tau_{rz} = -\mu \dfrac{dv_z}{dr}$

$$\tau_{rz}(r) = \frac{\Delta P R}{2L}\left[\frac{r}{R} - \frac{1-k^2}{2\ln(1/k)}\frac{R}{r}\right]; \quad -\dot\gamma_{rz}(r) = \frac{\Delta P R}{2\mu L}\left[\frac{r}{R} - \frac{1-k^2}{2\ln(1/k)}\frac{R}{r}\right]$$

$$\tau_{w1} = \tau_{rz}(R) = \frac{\Delta P R}{2L}\left[1 - \frac{1-k^2}{2\ln(1/k)}\right];$$

$$\tau_{w2} = \tau_{rz}(kR) = \frac{\Delta P R}{2L}\left[k - \frac{1-k^2}{2\ln(1/k)}\frac{1}{k}\right]$$

$$\dot\gamma_{w1} = -\dot\gamma_{rz}(R) = \frac{\Delta P R}{2\mu L}\left[1 - \frac{1-k^2}{2\ln(1/k)}\right];$$

$$\dot\gamma_{w2} = \dot\gamma_{rz}(kR) = \frac{\Delta P R}{2\mu L}\left[k - \frac{1-k^2}{2\ln(1/k)}\frac{1}{k}\right]$$

$$v_z(r) = \frac{\Delta P R^2}{4\mu L}\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 + \frac{1-k^2}{\ln(1/k)} + \frac{r}{R}\right]$$

$$v_z(\lambda R) = v_{\max} = \frac{\Delta P R^2}{4\mu L}\left\{1 - \frac{1-k^2}{2\ln(1/k)}\left[1 - \ln\frac{1-k^2}{2\ln(1/k)}\right]\right\}; \quad \lambda^2 = \frac{1-k^2}{2\ln(1/k)}$$

$$\langle v_z\rangle = \frac{\Delta P R^2}{8\mu L}\left[(1+k^2) - \frac{1-k^2}{\ln(1/k)}\right]; \quad Q = \frac{\pi\Delta P R^4}{8\mu L}\left[(1-k^4) - \frac{(1-k^2)^2}{\ln(1/k)}\right]$$

Степенная жидкость[b] $\tau_{rz} = -m\left\lvert\dfrac{dv_z}{dr}\right\rvert^{n-1}\dfrac{dv_z}{dr}; \quad \rho = \dfrac{r}{R}; \quad s = \dfrac{1}{n}; \quad \tau_{rz}(\lambda R) = 0$

$$v_z^{\mathrm{I}}(r) = R\left(\frac{\Delta P R}{2mL}\right)^s \int_k^\rho \left(\frac{\lambda^2}{\rho} - \rho\right)^s d\rho \quad (k \leqslant \rho \leqslant \lambda);$$

$$v_z^{\mathrm{II}} = R\left(\frac{\Delta P R}{2mL}\right)^s \int_\rho^1 \left(\rho - \frac{\lambda^2}{\rho}\right)^s d\rho \quad (\lambda \leqslant \rho \leqslant 1)$$

[λ получена численным методом при граничных условиях: $v_z^{\mathrm{I}}(\lambda R) = v_z^{\mathrm{II}}(\lambda R)$]

$$Q = \frac{\pi R^3}{s+2}\left(\frac{R\Delta P}{2mL}\right)^s (1-k)^{s+2} F_1(n, k)$$

[$F_1(n, k) = F(n, \beta)$ дана на рис. 13.21 при $k = 1/\beta$; для очень тонких каналов ($k \to 1$), $F_1(n, k) \to 1$]

Жидкость Эллиса[c] $\tau_{rz} = -\eta(\tau)\frac{dv_z}{dr}$; $\eta(\tau) = \frac{\eta_0}{1+(\tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}}$; $\tau = |\tau_{rz}|$

$$Q = \frac{\tau_{1/2}\pi R^3}{\eta_0}\left\{\frac{\Delta PR}{2\tau_{1/2}}\left[\lambda^4\ln\frac{1}{k} - \lambda^2(1-k^2) + \frac{1}{4}(1-k^4)\right] + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\Delta PR}{2\tau_{1/2}}\right)^{\alpha}\left(\sum_{\substack{i=0\\ i\neq(\alpha+3)/2}}^{\alpha+1}\varepsilon_i\lambda^{2i} + F\lambda^{\alpha+3}\right)\right\}$$

$$\varepsilon_i = \binom{\alpha+1}{i}(-1)^i\frac{1+(-1)^{\alpha}k^{\alpha+3-2i}}{\alpha+3-2i}$$

$$F = \binom{\alpha+1}{(\alpha-1)/2}(-1)^{(\alpha-1)/2}\ln\frac{1}{k}\quad\text{(нечетные значения }\alpha\text{)}$$

$$F = 2\sum_{i=0}^{\alpha+1}\binom{\alpha+1}{i}(-1)^i\frac{1}{2i-\alpha+1}\quad\text{(четные значения }\alpha\text{)}$$

Жидкость Эллиса $\tau_{rz} = -\eta(\tau)\frac{dv_z}{dr}$; $\eta(\tau) = \frac{\eta_0}{1+(\tau/\tau_{1/2})^{\alpha-1}}$; $\tau = |\tau_{rz}|$

Приближенное решение[d]

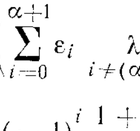
$$Q = \frac{\pi R^4\Delta P\varepsilon^3}{6\eta_0 L}\left[1+\frac{3}{\alpha+2}\left(\frac{\Delta P\varepsilon R}{2\tau_{1/2}L}\right)^{\alpha-1}\right]\left(1-\frac{1}{2}\varepsilon+\frac{1}{60}\varepsilon^2+\dots\right)$$

($\varepsilon = 1-k$; это приближенное выражение справедливо при $k > 0{,}6$).

[a] *R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot*, «Transport Phenomena», Wiley, New York, 1960, p. 51.
[b] *A. G. Fredrickson and R. B. Bird*, Ind. Eng. Chem., 50, 347—352 (1958).
[c] *D. W. McEachern*. Am. Inst. Chem. Eng. J., 12, 328 (1966).
[d] *R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager*, «Dynamics of Polymeric Liquids», Vol. I, Wiley, New York, 1977, p. 222.

Таблица 13.4. Вынужденное течение ньютоновской жидкости в каналах различной формы

Эксцентрический кольцевой канал[a]



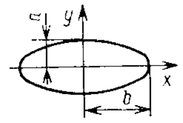
$$Q = \frac{\pi\Delta P}{8\mu L}\left\{R^4(1-k^4) - \frac{(R+kR+b)(R+kR-b)(R-kR+b)(R-kR-b)}{\delta-\omega} - \right.$$

$$\left. - 4b^2k^2R^2\left[1+\frac{k^2R^4}{R^2-b^2}+\frac{k^4R^8}{[(R^2-b^2)^2-k^2R^2b^2]^2}+\dots\right]\right\}$$

где $\omega = \frac{1}{2}\ln\frac{F+M}{F-M}$; $\delta = \frac{1}{2}\ln\frac{F-b+M}{F-b-M}$

$$F = \frac{R^2-kR^2+b^2}{2b}\quad M = \sqrt{F^2-R^2}$$

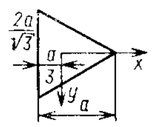
Эллиптический канал[a]



$$v_z(x,y) = \frac{\Delta Pa^2b^2}{2\mu L(a^2+b^2)}\left(1-\frac{x^2}{b^2}-\frac{y^2}{a^2}\right);\quad Q = \frac{\pi\Delta P}{4\mu L}\frac{a^3b^3}{a^2+b^2}$$

Треугольный канал

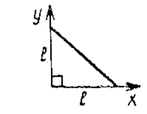
Равносторонний треугольник[a]



$$v_z(x,y) = -\frac{\Delta P}{4a\mu L}\left[x^3-3xy^2-a(x^2+y^2)+\frac{4}{27}a^3+\dots\right]$$

$$Q_{e.t} = \frac{\Delta Pa^4}{20\sqrt{3}\mu L}\quad\frac{Q_{e.t}}{Q_{\text{трубы}}} = 0{,}72552\frac{a^2}{\sqrt{3}} = \pi R^2$$

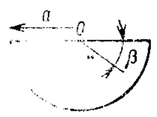
Равнобедренный треугольник[b]



$$v_z(x,y) = \frac{16l^2\Delta P}{\pi^4\mu L}\left[\sum_{i=1,3}\sum_{j=2,4}\frac{j\sin(i\pi x/l)\sin(j\pi y/l)}{i(j^2-i^2)(i^2+j^2)^2} + \right.$$

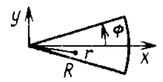
$$\left. + \sum_{i=2,4,\dots}\sum_{j=1,3,\dots}\frac{i\sin(i\pi x/l)\sin(j\pi y/l)}{j(i^2-j^2)(i^2+j^2)^2}\right]$$

Полукруглый канал[b]



$$v(r,\beta) = \frac{\Delta P}{L\mu}a^4\sum_{i=1,3,5}\left[\frac{4r^2}{a^4}\frac{1}{i\pi(4-i^2)} - \frac{4r^i}{a^{i+2}}\frac{1}{i\pi(4-i^2)}\right]\sin i\beta$$

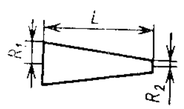
Канал в форме сектора[c]



$$v_z(x, y) = \frac{\Delta P}{2\mu L}\left[\frac{x^2\,\mathrm{tg}^2\,\Phi - y^2}{1 - \mathrm{tg}^2\,\Phi} + \frac{16R^2\,(2\Phi)^2}{\pi^3}\times\right.$$

$$\left.\times\sum_{i=1,\,3,\ldots}^{\infty}(-1)^{(i+1)/2}\left(\frac{r}{R}\right)^{i\pi/2\Phi}\frac{\cos\,(i\pi\Phi)/2\Phi}{i\,[i^2 - (4\Phi/\pi^2)]}\right]$$

Конический канал

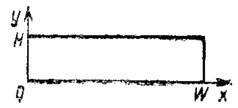


$$Q = \frac{3\pi\Delta P}{8\mu L}\left[\frac{R_1^3R_2^3}{R_1^2 + R_1R_2 + R_2^2}\right]$$

(для степенной жидкости по методу смазочной аппроксимации)[d]

$$Q = \frac{n\pi R_1^3}{3n+1}\left(\frac{R_1\,\Delta P a_{13}}{2mL}\right)^s \qquad a_{13} = \frac{3n\,(R_1/R_2 - 1)}{R_1/R_2\,([R_1/R_2]^{3n} - 1)}$$

Прямоугольный канал[e]



$$v_z(x, y) = \frac{\Delta P}{\mu L}\left\{\frac{y^2}{2} - \frac{yH}{2} + \frac{4H^2}{\pi^3}\sum_{i=1,\,3,\ldots}^{\infty}\frac{\cosh\,[(i\pi/2H)\,(2x - W)]}{i^3\cosh\,(i\pi W/H)}\sin\left(\frac{i\pi y}{H}\right)\right\}$$

$$Q = \frac{WH^3}{12\mu}\left(\frac{\Delta P}{L}\right)\left[1 - \frac{192H}{\pi^5W}\sum_{i=1,\,3,\ldots}^{\infty}\frac{1}{i^5}\tanh\left(\frac{i\pi W}{2H}\right)\right] = \frac{WH^3}{12\mu}\,\frac{\Delta P}{L}\,F_p$$

(Значение F_p представлено на рис. 10.6.)

[a] *J. Happel and H. Brenner*, Low Reynolds Number Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1965, Chapter 2.

[b] *S. M. Marco and L. S. Han*, Trans. Am. Soc. Mech. Eng., 56, 625 (1955).

[c] *E. R. G. Eckert and T. F. Irvine*, Trans. Am. Soc. Mech. Eng., 57, 709 (1956).

[d] *J. M. McKelvey, V. Maire, and F. Haupt*, Chem. Eng., 95 (September 1976).

[e] *M. J. Boussinesq*, J. Math. Pure Appl. Ser. 2, 13, 377 (1868).

чения ньютоновской жидкости в каналах с наиболее распространенной формой поперечного сечения. Коэффициент формы M_0 выводится на основе модели потока под давлением между параллельными пластинами:

$$Q_{\mathrm{ch}} = Q_{pp}M_0 \quad (13.7\text{-}1), \qquad \text{где} \qquad Q_{pp} = \frac{\Delta PBa^3}{12\mu L} \quad (13.7\text{-}2)$$

Величина Q_{ch} — это объемный расход в любом из каналов, приведенных на эскизах в табл. 13.4. Значения B и d для каждого из каналов определены на рис. 13.29.

Задачи

13.1. Поправка Бэгли. Для двух капилляров даны графики зависимости $[\Delta P/(4L/D_0)]$ и $\Delta P/4\,[L/D_0 + N\,(\Gamma)]$ от Γ. Из графиков видно, что кривые течения в первом случае зависят от L/D_0, а во втором — нет. Ниже приведены экспериментальные данные (ΔP — перепад давлений, Γ — градиент скорости):

Капилляр А		Капилляр Б	
(L = 1,27 см, перепад давлений ΔP, МПа	D_0 = 0,1587 см) градиент скорости Γ, $с^{-1}$	(L = 5,08 см, перепад давлений ΔP, МПа	D_0 = 0,1273 см) градиент скорости, Γ, $с^{-1}$
0,87	7,68	4,0	14,87
1,03	15,36	5,84	29,73
1,57	38,40	9,35	74,34
2,72	76,81	11,6	148,67
4,21	153,61	18,3	297,34
6,71	384,03	27,2	743,35
9,0	768,07	35,4	1486,71
11,7	1536,13	94	2973,41

Рассмотрим точку на рис. 13.6, для которой $L/D_0 = 50$ и $\Gamma = 2000\ с^{-1}$. Какова ошибка при определении напряжения сдвига на стенке, если не учитывать поправку Бэгли? Повторить расчеты для $L/D_0 = 6$ и $\Gamma = 2000\ с^{-1}$.

13.2. Относительная величина ΔP_{ent} и P_{ex}. На рис. 13.30 представлены данные Хана *, который исследовал течение ПЭВП через капилляр при 180 °С. Используя эти данные, можно определить поправку Бэгли для $\Gamma = 327{,}7\ с^{-1}$.

Предполагая $P_{\mathrm{ex}} = 0$, показать, что при этой скорости сдвига $N = 3{,}3$ и что при L/D_0, равном 4 и 8, значение τ_w^* составляет 0,139 и 0,141 МПа соответственно.

Учитывая измеренные значения ΔP_{ent} и P_{ex}, показать, что $\tau_w^* = (\Delta P - \Delta P_{\mathrm{ent}} - P_{\mathrm{ex}})\,D_0/(4L)$ и что в этом случае τ^* равно 0,146 и 0,148 МПа для L/D_0, равного 4 и 8 соответственно. Таким образом, если учесть величину P_{ex} (которую нелегко получить экспериментально), то τ_w^* возрастет на 5 %.

13.3. Оценка D/D_0 по результатам вискозиметрических исследований. Используя уравнения (13.2-1) и (13.2-2) и данные, представленные на рис. 6.12, определить величину ВЭВ экструдата ПЭНП (Tenite 800) при 160 и 200 °С.

13.4. ВЭВ экструдата ньютоновской и степенной жидкостей. Используя макроскопическое уравнение движения в форме $\int_0^{D_0/2}\rho v_z\,(r)\,2\pi r dr = \rho\overline{V}\,(\pi D^2/4)$, где $\overline{V}$ — скорость экструдата после того, как профиль скоростей в капилляре стал «плоским», доказать, что для ньютоновской и степенной жидкостей D/D_0 равно 0,87 и $[(2n+1)/(3n+1)]^{1/2}$ соответственно (см. разд. 13.2).

* *C. D. Han*, «On Silt and Capillary — Die Rheometry», Trans. Soc. Rheol., 18, 163 (1974).

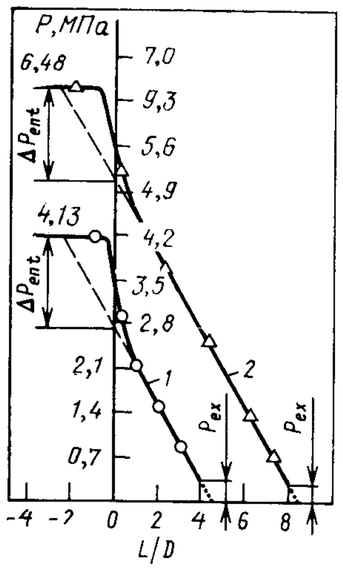


Рис. 13.30. Распределение давлений по длине капилляров при истечении ПЭВП:
$\Gamma = 327{,}7\ с^{-1}$; относительная длина L/D:
1 — 4; *2* — 8

13.5. Оценка максимальной производительности при получении плоских листов. Используя уравнение (13.4-12), данные для степенной жидкости, представленные в Приложении, и тот факт, что дробление поверхности экструдата происходит при τ^*, равном приблизительно 10^{-1} МПа, определить максимальную производительность (на единицу ширины головки) при экструзии гладких плоских листов через головку с толщиной щели $H = 0{,}05$ см из следующих полимеров: ПЭВП (Alathon 7040) и ПЭНП (Alathon 1540) при 200 °С, полистирола (Dylene 8), АБС-пластика и ударопрочного полистирола при 210 °С.

13.6. Соэкструзия плоских листов *. Два экструдера питают листовальную головку расплавами, имеющими одинаковую температуру, но разные значения параметров m_1, n_1 и m_2, n_2. Расплав 1 более вязкий. Два потока встречаются в подводящем канале головки. Иначе говоря, головка имеет два отдельных коллектора с дросселями для подвода каждого из расплавов, откуда они поступают в общий подводящий канал и щелевой выход (см. рис. 13.1). Пусть более вязкий расплав занимает область $0 \leqslant y \leqslant K$, где $K < H/2$ — половина толщины щелевого отверстия. Пользуясь методом приближенного расчета (см. разд. 13.5 или 13.6) для определения положения максимума на профиле скоростей, получить выражение для профилей скоростей расплавов 1 и 2.

13.7. Определение перепада давления в головке со спиральным дорном **. Рассмотрите головку со спиральным дорном, аналогичным показанному на рис. 13.20, *в*. Получите приближенное уравнение для определения перепада давления, необходимого для подачи расплава полимера с известными реологическими свойствами (пусть, например, известны константы степенного закона m и n). Взаимодействием между винтовым потоком внутри каналов и осевыми потоками между цилиндрическими поверхностями можно пренебречь. Конусность стенок канала можно не учитывать, считая его цилиндрическим. Выразите полученное уравнение через параметры m, n и Q, число и размер отверстий и винтовых каналов, их угол подъема, а также через расстояние между цилиндрическими поверхностями и их общую длину. Используйте рис. 13.31.

13.8. Течение в области выхода головки для формования заготовок. Модель течения в конусной области выхода головки для формования заготовок (см. рис. 13.23) построить трудно, поскольку она имеет сложную геометрию и поведение расплава в таком невискозиметрическом течении неизвестно. Рассмотрите течение на выходе из головки как суперпозицию кольцевого течения под давлением в направлении оси z и двумерного растягивающего течения с удлинением в θ-направлении. Получите приближенные уравнения для малого шага расчета по оси z. Кольцевой зазор для шага, равного Δz, составит $\overline{R}_{0i} - \overline{R}_{ii}$ (усреднение по Δz). Под действием двумерного растяжения от z до $z + \Delta z$ расплав полимера растягивается от $|(R_{0i} + R_{ii})/2|_z$ до $|(R_{0i} + R_{ii})/2|_{z+\Delta z}$, что приводит к уменьшению его толщины от $(R_{0i} - R_{ii})_z$ до $(R_{0i} - R_{ii})_{z+\Delta z}$.

13.9. Давление в головке для нанесения проволочной изоляции (смазочная аппроксимация). Типичная схема головки для нанесения изоляции на жилу приведена на рис. 13.24. За концом дорна канал головки сужается под малым углом. Считая, что поперечное сечение на этом участке образовано двумя непараллельными пластинами, находящимися на расстоянии $H(z)$ друг от друга (т. е. пренебрегая кривизной), и полагая, что нижняя пластина движется со скоростью проволоки V, постройте модель течения.

Используя смазочную аппроксимацию и уравнение (5.4-11), получите выражение для dP/dz.

Проверьте, подтверждает ли качественно найденный результат поле скоростей, полученное Таннером (см. рис. 13.26).

13.10. Головка для получения экструдата прямоугольного сечения. Как отмечалось в разд. 13.7, при экструзии через прямоугольный канал сечение экструдата деформируется. Поскольку ВЭВ увеличивается с ростом скорости сдвига, а скорость сдвига возрастает с уменьшением R_i (см. рис. 13.27), то для получения экструдата прямоугольного сечения выходное отверстие головки делают в форме четырехугольника с вогнутыми сторонами.

Установить для данного полимера соотношение между формой головки и зависимостью ВЭВ экструдата от скорости сдвига. Как будет влиять охлаждение на конечные размеры экструдата?

13.11. Построение характеристик головок различной формы, но с одинаковым сечением выходного отверстия. Используйте уравнения (13.7-3), (13.7-4) и рис. 13.30 для построения графиков зависимости Q от ΔP при формовании ньютоновских жидкостей через головки следующей формы (сечение выходного отверстия одинаково): окружность, эллипс, прямоугольник, вытянутый овал, две стороны которого ограничены полуокружностями. Каким образом полученный результат можно распространить на неньютоновские жидкости (см. Задачу 6.14)?

13.12. Проектирование головок для экструзии профильных изделий *. Проектируя головку для экструзии изделия, толщина которого в разных местах различна, следует обеспечить одинаковую скорость течения расплава как через узкие, так и через широкие участки формующего отверстия, причем величину зазоров необходимо установить таким образом, чтобы получаемое изделие имело заданные размеры (с учетом ВЭВ).

Покажите, что конструкция *А* на рис. 13.31 не удовлетворяет этим требованиям.

Рассчитайте по схеме *Б* значения длин L_1 и L_2 (для заданных H_1 и H_2), обеспечивающие одинаковый расход (одинаковый перепад давления). Как связаны H_1 и H_2 с толщиной стенок готового изделия?

Используйте модель течения между параллельными пластинами (определите расход на единицу ширины щели). Такая конструкция приводит к созданию головок неудачной формы.

Проанализируйте конструкцию *В*. Докажите, что при перемещении дорна в осевом направлении эта головка может быть использована в принципе для формования любых расплавов с различными реологическими свойствами.

13.13. Оценка потерь давления на входе по характеру течения на участке входа **. Рассмотрите линии тока расплава полимера в области входа (см. рис. 13.16). Для малых значений α при $|\theta| \leqslant \alpha/2$ жидкость подвергается простому растяжению (см. разд. 6.8), а при $\alpha/2 \leqslant |\theta| \leqslant \pi/2$ течение представляет собой течение между двумя коаксиальными цилиндрами (внутренний из которых движется со скоростью

---

* *C. D. Han*, «On Silt and Capillary — Die Rheometry», Trans. Soc. Rheol., **18**, 163 (1974).

** *B. Proctor*, «Flow Anatysis in Extrusion Dies», Lecture notes from Plastic Institute of America's course on «Accuracy in the Extrusion Process», October 25, 1973.

* *F. N. Cogswell*, Plastics and Polymers, «The Scientific Design of Fabrication Processes; Blow Molding», October, 1971.

** *A. E. Everage, Jr. and R. L. Ballman* «An Energy Interpretation of the Flow Patterns in Extrusion through a Die Entry Region», 47th Annual Meeting of the Soc. of Rheology, New York, 1977.

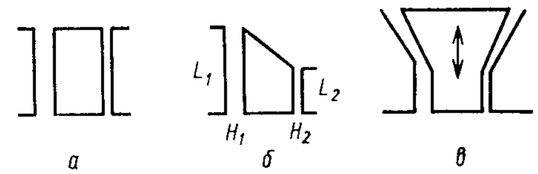


Рис. 13.31. Схемы головок для экструзии профильного изделия:
А — головка с прямым входом; *Б* — головка с косым входом; *В* — головка с коническим входом и осевым перемещением дорна.

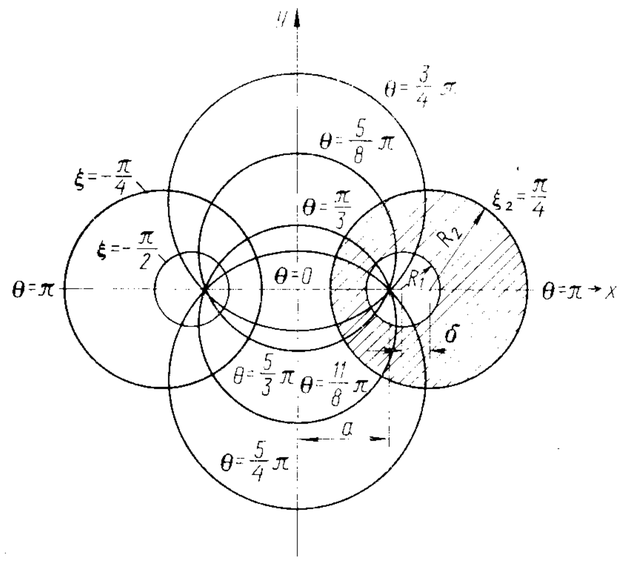


Рис. 13.32. Биполярная система координат. Заштрихованная область показывает поперечное сечение жилкости; a — расстояние от полюса до начала координат.

V в осевом направлении). Течение в наружной области представляет собой комбинацию вынужденного течения и течения под давлением, однако вследствие циркуляции суммарный расход равен нулю. Зная величину α и расход через капилляр, можно рассчитать значения скорости V в любой точке потока.

Используйте эту модель течения для оценки потерь давления на входе.

13.14. Уравнения расчета головки для нанесения двухслойной изоляции методом ее экструзии. Двухслойная проволочная изоляция, внутренний слой которой состоит из вспененного полимера и обладает улучшенными электроизоляционными свойствами, а жесткий наружный слой защищает провод от механических повреждений, имеет значительные преимущества перед однослойной. В соответствии с методом, описанным в разд. 13.6, получите уравнение расчета головки для случая, когда более вязкая жидкость 1 занимает область $P_i \leqslant r \leqslant r_1$, а жидкость 2 занимает область $r_1 \leqslant r \leqslant R_0$, причем r_1 меньше, чем $r^* = \frac{1}{2}R_0$, при котором достигается максимальная скорость.

Предположите, что осевой градиент давления отсутствует и существует единственная не стремящаяся к нулю компонента скорости v_ξ (ξ_1). Граничные условия: $v_\zeta(\xi_1, \theta) = V_0$ и $v_\zeta(\xi_2, \theta) = 0$. Предположите, что жидкость несжимаемая и течение изотермическое.

Покажите, что профиль скоростей списывается выражением

$$v_\zeta/V_0 = (\xi - \xi_2)/(\xi_1 - \xi_2)$$

Покажите, что уравнение движения сводится к выражениям

$$\frac{\partial P}{\partial \xi} + X\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{1}{X}\tau_{\xi\xi}\right) = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial \theta} - \frac{1}{X}\tau_{\xi\xi}\sin\theta = 0$$

где $X = \operatorname{ch}\xi + \cos\theta$.

Покажите, что боковая сила f_N, действующая на единицу длины проволоки, равна:

$$f_N = -\frac{\psi_2 \pi V_0}{a(\xi_1 - \xi_2)^2}$$

где a — расстояние от начального положения до полюса биполярной системы координат, связанное с расстоянием между центрами жил и величиной эксцентриситета δ соотношением

$$\frac{\delta}{R_2} = \sqrt{1 + \left(\frac{a}{R_2}\right)^2} - \sqrt{\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2\left(\frac{a}{R^2}\right)^2}$$

Отметим, что

$$\xi_1 = \operatorname{arcsh}\left(\frac{a}{R_1}\right); \quad \xi_2 = \operatorname{arcsh}\left(\frac{a}{R_2}\right)$$

Внутри головки вспенивание не происходит.

13.15. **Стабилизирующие силы в головках для нанесения проволочной изоляции *.** Используя уравнение жидкости Эллиса, можно показать, что если проволока в головке выведена из центра потока, то боковая стабилизирующая сила возрастает пропорционально второму коэффициенту нормальных напряжений ψ_2. Используйте систему биполярных координат θ, ϑ, ζ (рис. 13.32), уравнения неразрывности и движения **:

уравнение неразрывности

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \left(\frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \xi}\rho v_\xi + \frac{\partial}{\partial \zeta}\rho v_\zeta - \frac{1}{a}\operatorname{sh}\xi\cdot\rho v_\xi + \frac{1}{a}\sin\theta\rho v_\theta\right) = 0$$

уравнение движения

$$\rho\left[\frac{\partial v_\xi}{\partial t} + v_\xi\left(\frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \xi}v_\xi + \frac{1}{a}v_\theta\sin\theta\right) + v_\theta\left(\frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \theta}v_\xi + \frac{1}{a}v_\theta\operatorname{sh}\xi\right) + v_\zeta\left(\frac{\partial}{\partial \zeta}v_\xi\right)\right] = -\frac{X}{a}\frac{\partial P}{\partial \xi} - \left[\frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \xi}\tau_{\xi\xi} + \frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \theta}\tau_{\theta\xi} + \frac{\partial}{\partial \zeta}\tau_{\zeta\xi} + \frac{1}{a}(\tau_{\theta\theta} - \tau_{\xi\xi})\operatorname{sh}\xi + \frac{1}{a}(\tau_{\theta\xi} + \tau_{\xi\theta})\sin\theta\right] + \rho g_\xi$$

$$\rho\left[\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_\xi\left(\frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \xi}v_\theta - \frac{1}{a}v_\xi\sin\theta\right) + v_\theta\left(\frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \theta}v_\theta - \frac{1}{a}v_\xi\operatorname{sh}\xi\right) + v_\zeta\left(\frac{\partial}{\partial \zeta}v_\theta\right)\right] = -\frac{X}{a}\frac{\partial P}{\partial \theta} - \left[\frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \xi}\tau_{\xi\theta} + \frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \theta}\tau_{\theta\theta} + \frac{\partial}{\partial \zeta}\tau_{\zeta\theta} + \frac{1}{a}(\tau_{\theta\theta} - \tau_{\xi\xi})\sin\theta - \frac{1}{a}(\tau_{\theta\xi} + \tau_{\xi\theta})\operatorname{sh}\xi\right] + \rho g_\theta$$

$$\rho\left[\frac{\partial v_\zeta}{\partial t} + v_\xi\left(\frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \xi}v_\zeta\right) + v_\theta\left(\frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \theta}v_\zeta\right) + v_\zeta\left(\frac{\partial}{\partial \zeta}v_\zeta\right)\right] = -\frac{\partial P}{\partial \zeta} - \left[\frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \zeta}\tau_{\xi\zeta} + \frac{X}{a}\frac{\partial}{\partial \theta}\tau_{\theta\zeta} + \frac{\partial}{\partial \zeta}\tau_{\zeta\zeta} - \frac{1}{a}\tau_{\xi\zeta}\operatorname{sh}\xi + \frac{1}{a}\tau_{\theta\zeta}\sin\theta\right] + \rho g_\zeta$$

Здесь для ньютоновских жидкостей $\tau_{ij} = -\mu[(\nabla\boldsymbol{v}) + (\nabla\boldsymbol{v})]_{ij}$.

* *Z. Tadmor, R. B. Bird*, Polym. Eng. Sci., **14**, 124 (1974).

** Для определения X и a см. Задачу 13.15.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. B. Bagley*, «End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene», J. Appl. Phys., **28**, 624 (1957).
2. *C. McLuckie and M. Rogers*, «Influence of Elastic Effects of Capillary Flow of Molten Polymers,» J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1049 (1969).
3. *N. Hirai and H. Eyring*, «Bulk Viscosity of Polymeric Systems», J. Polym. Sci., **37**, 51 (1959).
4. *I. J. Duvdevani and I. Klein*, «Analysis of Polymer Melt Flow in Capillaries Including Pressure Effects», Soc. Plast. Eng. J., **23**, 41—45 (1967).
5. *P. H. Goldblatt and R. S. Porter*, «A Comparison of Equations for the Effect of Pressure on the Viscosity of Amorphous Polymers», J. Appl. Polym. Sci., **20**, 1199 (1976).
6. *B.,C. Sakiades*, «Equilibrium Flow of a General Fluid Through a Cylindrical Tube», Am. Inst. Chem. Eng. J., **8**, 317 (1962).
7. *C. D. Han, M. Charles, and W. Philippoff*, «Measurements of the Axial Pressure Distribution of Molten Polymers in Flow Through a Circular Tube», Trans. Soc. Rheol., **13**, 453 (1969).
8. *C. D. Han*, «On Silt- and Capillary-Die Rheometry», Trans. Soc. Rheol., **18**, 163 (1974).
9. *Чанг Дей Хан*, Реология в процессах переработки полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1979, гл. 5.
10. *R. Nahme*, Ing. Arch., **11**, 191 (1940).
11. *H. A. Brinkman*, Appê Sci. Res., **A2**, 120—124 (1951).
12. *R. M. Turian and R. B. Bird*, «Viscous Heating in the Cone-and-Plate Viscometer, II. Temperature Dependent Viscosity and Thermal Conductivity», Chem. Eng. Sci., **18**, 689 (1963).
13. *J. E. Gerrard, R. E. Steidler, and J. K. Appeldoorn*, «Viscous Heating in Capillaries», Ind. Eng. Chem. Fundam., **4**, 332 (1965).
14. *R. M. Turian*, «Viscous Heating in the Cone-and-Plate Viscometer. III», Chem. Eng. Sci., **20**, 771 (1965).
15. *R. A. Morrette and C. G. Gogos*, «Viscous Dissipation in Capillary Flow of Rigid PVC and PVC Degradation», Polym. Eng. Sci., **8**, 272 (1968).
16. *D. E. Marshall, I. Klein, and R. H. Uhl*, «Measurement of Screw and Plastic Temperature Profiles in Extruders», Soc. Plast. Eng. J., **20**, 329 (1964).
17. *J. Van Leeuwen*, «Stock Temperature Measurement in Plastifying Equipment», Polym. Eng. Sci., **7**, 98—109 (1967).
18. *H. T. Kim and E. A. Collins*, «Temperature Profiles of Polymer Melts in Tube Flow. Conduction and Shear Heating Corrections», Polym. Eng. Sci., **11**, 83 (1971).
19. *H. W. Cox and C. W. Macosko*, «Viscous Dissipation in Die Flow», Am. Inst. Chem. Eng. J., **20**, 785 (1974).
20. *N. Galili and R. Takserman-Krozer*, «Heat Effect in Viscous Flow through a Pipe», Israel J. Tech., **9**, 439 (1971).
21. *H. P. Schreiber and E. B. Bagley*, «Melt Elasticity in Fractionated HDPE», Polym. Lett., **1**, 365 (1963).
22. *W. W. Graessley, S. D. Glasscock, and R. L. Crawley*, Die Swell in Molten Polymers», Trans. Soc. Rheol., **14**, 519 (1970).
23. *R. I. Tanner*, «A Theory of Die Swell», J. Polym. Sci., **A-28**, 2067 (1970).
24. *А. Лодж*, Эластичные жидкости, пер. с англ., Наука, М., 1969.
25. *S. I. Abdel-Khalik, O. Hassager, and R. B. Bird*, «Prediction of Melt Elasticity from Viscosity Data», Polym. Eng. Sci., **14**, 859 (1974).
26. *Дж. Ферри*, Вязкоупругие свойства полимеров, пер. с англ., Издатинлит, М., 1963; J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd ed., Wiley, New York, 1970; S. Middleman, Fundamentals of Polymer Processing, McGraw-Hill, New York, 1977, p. 472.
27. *J. L. White and J. F. Roman*, «Extrudate Swell During the Melt Spinning of Fibers — Influence of Rheological Properties and Take-up Force», J. Appl. Polym. Sci., **20**, 1005 (1976).
28. *A. B. Metzner, W. T. Houghton, R. A. Sailor, and J. L. White*, «A Method for the Measurement of Normal Stresses in Simple Shearing Flow», Trans. Soc. Rheol., **5**, 133 (1961).

29. *R. B. Bird, R. K. Prud'homme, and M. Gottlieb*, «Extrudate Swell as Analyzed by Macroscopic Balances», The University of Wisconsin, Rheology Research Center Report RRC-35, 1975.
29a. *B. Whipple*, «Velocity Distributions in Die Swell», Ph. D. dissertation, Washington University, St. Louis, MI, 1974.
30. *J. L. White*, «Critique on Flow Patterns in Polymer Fluids at the Entrance of a Die and Instabilities Leading to Extrudate Distortion», Appl. Polym. Symp., No. 20, 155 (1973).
31. *H. Giesekus*, «Verschiedene Phänomene in Strömungen Viskoelastischer Flüssigkeiten durch Düsen», Rheol. Acta, **8**, 411 (1969).
32. *H. L. Weissberg*, «End Corrections for Slow Viscous Flow Through Long Tubes», Phys. Fluids. **5**, 1033 (1962).
33. *E. B. Bagley and R. M. Birks*, «Flow of Polyethilene into a Capillary», J. J. Appl. Phys., **31**, 556 (1960).
34. *T. F. Ballenger and J. L. White*, «The Development of the Velocity Field in Polymer Melts into a Reservoir Approaching a Capillary Die», J. Appl. Polym. Sci., **15**, 1849 (1971).
35. *P. Lamb and F. N. Cogwell*, Paper presented at the International Plastics Congress on Processing Polymer Products, Amsterdam, 1966.
36. *H. L. LaNieve, III, and. D. C. Bogue*, «Correlation of Capillary Entrance Pressure Drops with Normal Stress Data», J. Appl. Polym. Sci., **12**, 353 (1968).
37. *C. D. Han*. «Influence of the Die Entry Angle in the Entrance Pressure Drop, Recoverable Elastic Enegry and Onset of Flow Instability in Polymer Melt Flow», J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1403 (1973).
38. *J. L. White and A. Kondo*, «Rheological Properties of Polymer Melts and Flow Patterns During Extrusion Through a Die Entry Region», J. Appl. Polym. Sci., in press.
39. *J. P. Tordella*, in Rheology, Vol. 4, *F. R. Eirch*, ed., Academic Press, New York, 1969, Chapter 3.
40. *R. S. Spencer and R. D. Dillon*, J. Colloid Inter. Sci., **3**, 163 (1940).
41. *C. J. S. Petrie and M. M. Denn*, «Instabilities in Polymer Processing», Am. Inst. Chem. Eng. J., **22**, 209 (1976).
42. *F. N. Cogswell and P. Lamb*, Plast. Today, 33 (1969).
43. *G. V. Vinogradov A., Ya. Malkin, Yu. G. Yanovskii, E. K. Borisenkova, B. V. Yarlykov, and G. V. Berezhnaya*, «Viscoelastic Properties and Flow of Narrow Distribution PIB and Polyisoprene», J. Polym. Sci., **A2 10**, 1061 (1972).
44. *J. L. den Otter*, «Mechanisms of Melt Fracture», Plast. Polym. **38**, 155 (1970).
45. *Y. Oyanagi*, «A Study of Irregular Flow Behavior of HDPE», Appl. Polym. Symp., No. 20, 123 (1973).
46. *N. Bergem*, «Visualization Studies of Polymer Melt Flow Anomalies in Extrusion», Proceedings of the Seventh International Congress on Rheology, Gothenburg, Sweden, 1976, p. 50.
47. *L. L. Blyler, Jr., and A. C. Hart, Jr.*, «Capillary Flow Instability of Ethylene Polymer Melts», Polym. Eng. Sci., **10**, 193 (1970).
48. *J. Vlachopoulos and T. W. Chan*, «A Comparison of Melt Fracture Initiation Conditions in Capillaries and Slits», J. Appl. Polym. Sci., in press.
49. *W. W. Graessley and L. Segal*, «Flow Behavior of Polystyrene Systems in Steady Shearing Flow», Macromolecule, **2**, 49 (1969).
50. *J. Vlachopoulos, M. Horie, and S. Lidorikis*, «An Evaluation of Expressions Predicting Die Swell», Trans. Soc. Rheol., **16**, 669 (1972); *J. Vlachopoulos and M. Allam*, «Critical Stress and Recoverable Shear for Polymer Melt Fracture», Polym. Eng. Sci., **12**, 184 (1972).
51. *J. P. Tordella*, «An Unusual Mechanism of Extrusion of PTFE at High Temperature and Pressure», Trans. Soc. Rheol., **7**, 231 (1963); U. S. Patent», 791, 806, 1967.
52. *H. F. Mark*, in Rheology, Vol. 4, *F. R. Eirich*, ed., Academic Press, New York, 1969, Chapter 7.
53. *N. C. Chin and S. Middleman*, «Post Extrusion Heat and Solvent Transfer from Polymeric Films», Polym. Eng. Sci., **10**, 4 (1970).
54. *D. R. Paul*, «Diffusion During the Coagulation Step of Wet-Spinning», J. Appl Polym. Sci., **12**, 383 (1968).

55. *A. Ziabicki*, in Man-Made Fibers, Vol. 1, *H. F. Mark, S. Atlas, and E. Cernia*, eds., Wiley, New York, 1967.
56. *J. F. Carley*, «Flow of Melts in Crosshead-Slit Dies; Criteria for Die Design», J. Appl. Phys., **25**, 1118 (1954).
57. *J. R. A. Pearson*, «Non-Newtonian Flow and Die Design. Part IV. Flat Film Die Design», Trans. J. Plast. Inst., **32**, 239 (1964).
58. *J. M. McKelvey and K. Ito*, «Uniformity of Flow from Sheeting Dies», Polym. Eng. Sci., **11**, 258 (1971).
59. *R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot*, Transport Phenomena, Wiley, New York, 1960, p. 54.
60. *A. A. Khan and C. D. Han*, «On the Interfacial Deformation in the Stratified Twophase Flow of Viscoelastic Fluids», Trans. Soc. Rheol., **20**, 595 (1976).
61. *J. L. White, R. C. Ufford, K. C. Dharod, and R. L. Price*, «Experimental and Theoretical Study of the Extrusion of Two-Phase Molten Polymer System», J. Appl. Polym. Sci., **16**, 1313 (1972).
62. *J. H. Southern and R. L. Ballman*, «Additional Observation on Stratified Bi-Component Flow of Polymer Melts in a Tube», J. Polym. Sci., **A2 13**, 863 (1975).
63. *B. L. Lee and J. L. White*, «An Experimental Study of Rheological Properties of Polymer Melts in Laminar Shear Flow and of Interfacial Deformation and Its Mechanisms in Two-Phase Stratified Flow», Trans. Soc. Rheol., **18**, 467 (1974).
64. *A. Bergonzoni and A. J. DiCresci*, «The Phenomenon of Draw Resonance in Polymeric Melts. Parts I and II», Polym. Eng. Sci., **6**, 45—59 (1966).
65. *Y. L. Yeow*, «On the Stability of Extending Films: A Model for the Film Casting Process», J. Fluid Mech., **66**, 613 (1974).
66. *B. Proctor*, «Flow Analysis in Extrusion Dies», Soc. Plast. Eng. J., **28**, (February 1972); *J. R. Syms*, «Computer Design Dies for Tubular Films», lecture notes from Plastics Institute of America's course on «Accuracy in the Extrusion Process», October 25, 1973.
67. *A. G. Fredrickson and R. B. Bird*, «Non-Newtonian Flow in Annuli», Ind. Eng. Chem., **50**, 347 (1958).
68. *R. A. Worth and J. Parnaby*, «The Design of Dies for Polymer Processing Machinery», Trans. Inst. Chem. Eng., **52**, 368 (1974).
69. *J. R. A. Pearson*, «Non-Newtonian Flow and Die Design. Part I», Trans. J. Plast. Inst., 30, 230 (1962).
70. *C. Gutfinger, E. Broyer, and Z. Tadmor*, «Analysisofa Cross Head Film Blowing Die-withthe Flow Analysis Network (FAN) Method», Polym. Eng. Sci., **15**, 385—386 (1975).
71. *Д. М. Мак-Келви*. Переработка полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1965.
72. *E. Cacho-Silvestrini*, Special Project Report, Departament of Chemical Engineering, Stevens Institute of Technology, Hoboken, N. J., 1973.
73. *R. I. Tanner*, «Some Experiences Using Finite Element Methods in Polymer Processing and Rheology», Proceedings of the Seventh International Congress on Rheology, Gothenburg, Sweden, 1975, p. 140.
74. *Z. Tadmor and R. B. Bird*, «Rheological Analysis of Stabilizing Forces in Wire-Coating Dies», Polym. Eng. Sci., **14**, 124 (1974).
75. *M. E. Morrison*, «Numerical Evaluation of Temperature Profiles in Filaments Undergoing Solidification», Am. Inst. Chem. Eng. J., **16**, 57 (1970).
76. *R. D. Biggs and R. P. Guenther*, «Cooling Curves for Extruded PE Wire», Mod. Plast., 126 (May 1963).
77. *O. Yandoff*, Acad. Sci., Paris 223, 192 (1946).
78. *R. S. Schechter*, «On the Steady Flow of a Non-Newtonian Fluid in Cylinder Ducts», Am. Inst. Chem. Eng. J., **7**, 445 (1961).
79. *J. A. Wheeler and E. H. Wissler*, «Steady Flow of Non-Newtonian Fluids in Square Duct», Trans. Soc. Rheol., **10**, 353 (1966).
80. *A. E. Green and R. S. Rivlin*, «Steady Flow of Non-Newtonian Fluids Through Tubes», Quant. Appl. Math., **14**, 299 (1956).
81. *J. G. Oldroyd*, «Some Stead Flows of the General Elastico-viscous Liquid», Proc. Roy. Soc., **A 283**, 115 (1965).
82. *H. Giesekus*, Rheol. Acta, **4**, 299 (1965).
83. *A. G. Dodson, P. Townsend, and K. Walters*, «Non-Newtonian Flow in Pipes of Non-Circular Crossection, sumbitted to Comp. Fluids.
84. *S. Matsuhisa*, Japan Plast. Age, **12**, 25 (1974).

Глава 14

ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ, ПРЕССОВАНИЕ И ЗАЛИВКА

Как отмечалось в гл. 1, сущность методов переработки полимеров литьем под давлением, прессованием и заливкой состоит в том, что полимер нагнетается в форму, в которой он приобретает конфигурацию формующей полости.

При заливке формующая полость заполняется низковязкой жидкостью (реакционноспособный мономер или форполимер), текущей под действием собственного веса, с последующими полимеризацией и затвердеванием полимера.

При прессовании твердый форполимер разогревается (или плавится) и течет под действием усилия, оказываемого на материал горячим пуансоном при смыкании формы. При этом форполимеры обычно сшиваются и необратимо приобретают форму внутренней полости пресс-формы.

При литье под давлением расплав полимера с помощью форсунки впрыскивается через литниковую систему в закрытую холодную форму, в которой полимер, находясь под давлением, затвердевает, при этом образуется изделие, по конфигурации идентичное полости формы. Полимер плавится, перемешивается и впрыскивается в форму с помощью пластикатора. И, наконец, при литье под давлением реакционноспособных полимеров низковязкие мономеры или форполимеры смешиваются непосредственно перед впрыскиванием в горячую форму, в которой происходит реакция полимеризации. Таким образом, литье под давлением реакционноспособных полимеров — это разновидность формования заливкой, отличающаяся более высокой (вследствие принудительного впрыска) скоростью заполнения сложной по конфигурации полости формы.

В настоящей главе анализируются следующие аспекты проблемы формования: а) неизотермическое неустойчивое течение нереакционноспособных полимерных расплавов, сопровождающееся охлаждением и затвердеванием материала, и б) неизотермическое неустойчивое течение реакционноспособных (полимеризующихся) жидкостей, сопровождающееся полимеризацией и теплопередачей. С каждым из этих вопросов приходится сталкиваться при рассмотрении названных выше четырех типов формования: литья под давлением термопластов, литья под давлением реакционноспособных полимеров, прессования и заливки.

14.1. Литье под давлением термопластов

Литье под давлением разделяется на два четко определяемых процесса. Первый включает в себя плавление, перемешивание, сжатие и течение расплава, осуществляемые в пластикаторе литьевой машины, а второй — собственно оформление изделия в полости формы. Большинство литьевых машин снабжено червячными пластикаторами с осевым перемещением червяка и имеет горизонтальную линейную компоновку, как показано в гл. 1 на рис. 1.7.

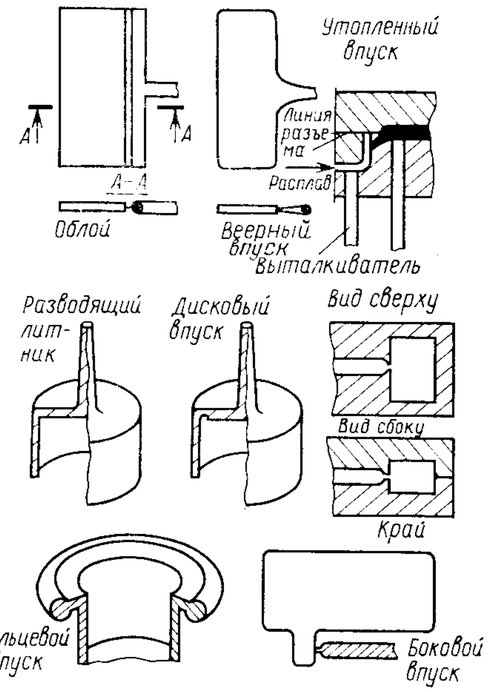
Теоретический анализ литья под давлением включает все элементы анализа установившейся непрерывной пластицирующей экструзии, а кроме того, осложняется анализом неустойчивого течения, обусловленного периодическим вращением червяка, на которое накладывается его осевое перемещение. Для управления процессом литья под давлением важной является зона плавления в цилиндре пластикатора. Экспериментально показано, что механизм плавления полимера в цилиндре литьевой машины подобен пластикации в червячном экструдере [1]. На этом основана математическая модель процесса плавления в пластикаторе литьевой машины [2]. Расплав полимера скапливается в полости, образующейся в цилиндре перед червяком. Гомогенность расплава, полученного на этой стадии, влияет как на процесс заполнения формы, так и на качество изделий. В настоящем разделе рассматривается только процесс заполнения формы. Предполагается, что качество смешения и температура расплава остаются постоянными на протяжении всего цикла литья и не изменяются от цикла к циклу.

Впрыск полимерного расплава в литьевую форму осуществляется за счет осевого перемещения червяка, действующего при этом как плунжер. Происходит статическое механическое сжатие, описанное в разд. 10.7, в результате чего развивается течение пробкового типа (см. разд. 10.8).

Типичная литьевая форма (см. рис. 1.7) состоит по крайней мере из двух частей, одна из которых подвижна и на протяжении цикла литья открывает и закрывает форму (см. рис. 1.8). Температура внутри формы поддерживается постоянной, ниже T_g или T_m. Расплав выдавливается из форсунки литьевой машины, течет по разводящему литниковому каналу формы, распределителю и через впуск поступает во внутреннюю полость формы. Каждый из этих составных элементов литьевой формы выполняет строго определенную функцию и влияет на управление процессом литья. Например, разводящий литник формирует общий вход расплава в форму. Здесь не должно возникать большого сопротивления течению, но в то же время необходимо, чтобы расплав внутри литникового канала быстро затвердевал по завершении впрыска и легко отделялся от литника. Кроме того, литниковый канал должен обеспечивать непрерывный поток расплава между форсункой литьевой машины и распределителем пресс-формы. Всем этим условиям удовлетворяет короткий расходящийся конический канал.

Распределитель служит для того, чтобы доставлять горячий расплав к внутренним полостям формы. Он должен выполнять эту функцию при минимальных потерях давления и материала. Поэтому канал распределителя должен иметь минимально возможную длину и оптимальное поперечное сечение, обеспечивающее малые потери давления, низкий расход материала и относительно медленное охлаждение, предотвращающее преждевременное затвердевание и «недолив». Обычно диаметр канала распределителя примерно в 1,5 раза больше толщины отливки. Поперечное сечение канала распределителя для уменьшения потерь тепла и для упрощения

Рис. 14.1. Типичные конструкции и расположение впусков.



механической обработки внутренней полости канала имеет круглую форму. Иногда нарастание давления и уплотнение материала в форме достигаются за счет подпитки горячим полимером из распределительной системы, снабженной специальными обогревателями, предотвращающими затвердевание полимера в распределителе. И наоборот, при больших размерах отливки необходимо изолировать систему распределения расплава от формы. Разводящий литник в обоих случаях может быть изолирован.

Впускной канал регулирует поток полимерного расплава на входе в полость формы. Его размеры, форма и положение определяются рядом требований. Желательно иметь узкий впуск — это облегчает отделение литьевого изделия от распределителя и ускоряет затвердевание полимера после завершения впрыска, что позволяет изолировать полость формы от литниковой системы. Естественно, нужно избегать преждевременного затвердевания. Кроме того, зауженный впуск может ухудшать качество изделий, поскольку повышаются скорость и напряжение сдвига (выше критического уровня, при котором начинаются искажения поверхности) и существенно возрастает температура. Чтобы понизить уровень напряжений сдвига, применяют «веерный» впуск, расширяющий поток. Длина впуска обычно равна примерно половине характерной толщины той части изделия, к которой прикреплен впуск (обычно наиболее тяжелая часть изделия). Впуск располагают таким образом, чтобы впрыскиваемый расплав ударял в противоположную стенку полости формы. Типичные примеры конструкции и расположения впусков приведены на рис. 14.1. В многогнездных формах впуски и распределители служат также для сбалансирования потока с тем, чтобы все гнезда формы заполнялись одновременно.

В литературе [3, 4] приведены обширные сведения о конструкции литниковых систем: разводящих литников, распределителей и впусков. Детальное математическое моделирование течения полимерных расплавов через литниковые каналы — задача не простая. Она включает много проблем, связанных с заполнением формы, на которых мы остановимся ниже.

Пример 14.1. Течение в идеализированном распределителе.

Рассмотрим прямой распределитель в виде трубы длиной L. При постоянном давлении в распределитель впрыскивается расплав, подчиняющийся степенному закону течения. Фронт потока расплава движется вдоль распределительного канала, пока не достигнет последнего впуска. Рассчитаем положение фронта потока и текущее значение объемного расхода как функции времени. Предположим, что жидкость несжимаема, течение изотермическое и полностью развившееся. Воспользуемся методом квазистатической аппроксимации.

Положение фронта потока в момент времени t определяется функцией $Z(t)$, а мгновенное значение объемного расхода, как следует из Примера 6.3 (или табл. 13.2), при постоянном давлении на входе в распределитель P_0 равно:

$$Q(t) = \frac{\pi R^3}{s+3}\left(\frac{RP_0}{2mZ(t)}\right)^s$$

Положение $Z(t)$ определяется из уравнения материального баланса:

$$Z(t) = \frac{1}{\pi R^2}\int_0^t Q(t)\,dt$$

Дифференцируя приведенное выше выражение, получим:

$$\frac{dZ(t)}{dt} = \frac{Q(t)}{\pi R^2}$$

Подставив в это уравнение выражение для объемного расхода, проинтегрируем его:

$$Z(t) = \left(\frac{1+n}{1+3n}\right)^{n/(1+n)} R\left(\frac{P_0}{2m}\right)^{1/(1+n)} t^{n/(1+n)}$$

$$Q(t) = \pi R^3\left(\frac{1+n}{1+3n}\right)^{n/(1+n)} \frac{n}{1+n}\left(\frac{P_0}{2m}\right)^{1/(1+n)} t^{\frac{1}{1/(1+n)}}$$

Интересно отметить, что «глубина затекания» потока $Z(t)$ пропорциональна радиусу R. Это означает, что отношение величин $Z(t)$ для одного и того же материала, текущего по двум распределительным каналам с разными радиусами, равно $Z_1/Z_2 = R_1/R_2$. При постоянном значении P_0 это отношение зависит только от геометрии канала и не зависит от реологических свойств жидкости.

Рассчитаем $Z(t)$ и $Q(t)$ в распределителе с размерами $R = 2{,}54$ мм и $L = 25{,}4$ см при течении полимерного расплава со следующими реологическими характеристиками: $m = 2{,}18\cdot10^4$ Па·с и $n = 0{,}39$. Давление на входе в распределитель равно $P_0 = 20{,}6$ МПа.

При названных выше условиях выражения для $Z(t)$ и $Q(t)$ имеют вид:

$$Z(t) = 0{,}188t^{0{,}281}$$

$$Q(t) = \frac{1{,}07\cdot10^{-6}}{t^{0{,}719}}$$

Ниже приведены значения $Z(t)$ и $Q(t)$ в различные моменты времени t:

t, с	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,88
Z, м	0	0,155	0,188	0,211	0,228	0,253
$Q\cdot10^7$, м³/с	∞	17,6	10,6	8	6,5	5

Из приведенных данных видно, что в начальный период времени и объемный расход очень велик, и распределитель заполняется довольно быстро. Но вслед за этим периодом объемный расход быстро снижается, и время заполнения оставшейся части длинного распределителя сильно увеличивается. На заполнение первой половины распределительного канала расходуется лишь 10 % общего времени заполнения распределителя. Из приведенного выше выражения для $Q(t)$ видно, что (при данных

условиях течения) для поддержания постоянного значения объемного расхода давление должно линейно возрастать во времени. Для протекания первой стадии цикла литья под давлением требуется повышение давления при почти постоянном значении объемного расхода. Если форма заполняется легко, то такая ситуация сохраняется до завершения заполнения формы. А если сопротивление течению расплава, оказываемое формой, велико (как, например, в случае, показанном на рис. 14.2), то давление достигает максимально допустимого уровня и остается постоянным до конца цикла формования, а объемный расход при этом снижается во времени. На практике при неизотермическом течении, как только объемный расход снижается до малых значений, расплав успевает остыть за счет контакта с холодными стенками формы, его вязкость экспоненциально возрастает и течение полностью прекращается, следствием чего является «недолив».

Ниже для сравнения приведены числовые значения параметров $Z(t)$ и $Q(t)$ для неизотермического заполнения распределителя [5]. При тех же условиях литья и при энергии активации вязкого течения 25,2 кДж/(г·моль) получим:

t, с	$Z(t)$, м	$Q(t)\cdot10^7$, м³/с	$Z(t)/Z(t)\vert_{I=\text{const}}$, %	$Q(t)/Q(t)\vert_{I=\text{const}}$, %
0,5109	0,111	11	77	63
0,9703	0,140	5,1	74	48

Из приведенных данных (в особенности из отношения величин объемного расхода при неизотермическом и изотермическом режимах течения) следует, что полимер в канале распределителя охлаждается довольно быстро, и если время заполнения превышает 1 с, то происходит «недолив». Проведенное Хуангом [5] моделирование процесса показывает, что через 0,7 с на расстоянии 2—4 см от входа в распределитель образуется застывший пристенный слой полимера.

После того как полость формы заполнится расплавом, давление в форме продолжают поддерживать на прежнем уровне для обеспечения уплотнения материала внутри формы («подпитка» расплавом) и компенсации термической усадки полимера, вызванной его охлаждением и затвердеванием. Подпитка быстро и ощутимо повышает давление в форме. При снятии прикладываемого извне давления (при возвратном движении червяка или поршня литьевой машины) происходит обратный ток расплава из полости формы до тех пор, пока полимер не затвердеет во впускном канале или пока не сработает обратный клапан. После прекращения утечки, если она имела место, происходит охлаждение полимера, сопровождающееся небольшой усадкой, вызванной локальными течениями. Когда полимер полностью затвердеет, форма раскрывается и

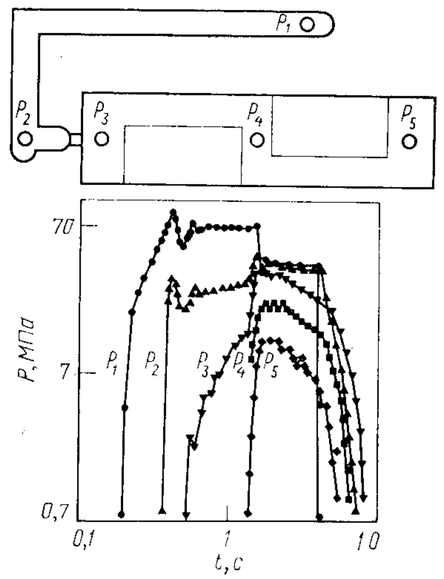


Рис. 14.2. Экспериментальные кривые изменения давления в процессе заполнения полистиролом при 202 °С внутренней полости прямоугольной литьевой формы, показанной в верхней части рисунка; P_1 — давление в форсунке, P_2 — давление в конце распределителя на входе во впуск, P_3, P_4, P_5 — давления в различных точках внутри полости формы. Кривые давлений P_4 и P_5 недостоверны из-за дополнительного нагружения датчиков давления в момент смыкания формы.

литьевое изделие с помощью (выталкивателей удаляется из полости формы.

С помощью датчиков давления, размещенных внутри литьевой формы, можно проследить за отдельными стадиями цикла литья под давлением, как видно из рис. 14.2. В неглубокую прямоугольную форму с помещенными внутрь формующей полости вкладышами (см. верхнюю часть рис. 14.2) впрыскивали полистирол. Датчики давления разместили в нескольких точках на пути следования расплава: в форсунке, распределителе и внутри полости формы. Показания датчиков сканировали каждые 0,02 с и снимали с компьютера [6]. Впуск производился при постоянном давлении 70 МПа, а по заполнении формы давление в форсунке поддерживалось на уровне 38,5 МПа. Легко заметить небольшие отклонения давления от нормы. Кривая давления в конце распределителя (P_2) располагается на нижнем уровне давлений в форсунке. Обе кривые сливаются на участке течения, соответствующем окончанию заполнения формы. Разность давлений $P_1 - P_2$ определяет перепад давления на участке разводящий литник — распределитель. А перепад давления на концах впуска приблизительно определяется разностью давлений $P_2 - P_3$. Видно, что давление P_3, измеряемое внутри полости формы вблизи впуска, возрастает по мере заполнения формы (в интервале времени от 0,4 до 1,3 с).

Как следует из Примера 14.1, такое распределение давлений близко к условиям постоянной скорости заполнения формы. Это подтверждается результатами измерения положения плунжера через каждые 0,02 с [6]. Следует отметить, что по окончании заполнения формы одновременно с резким возрастанием давления P_5 во всех других местах давление также быстро повышается, тогда как в форсунке в этот же момент давление понижается до 38,5 МПа.

В течение времени «выдержки» три датчика давления внутри полости формы показывают различные значения давления, несмотря на отсутствие заметного перепада давления в потоке. Вероятно, это является следствием образования корок затвердевшего расплава, что искажает показания приборов. Во всех контролируемых точках внутри формы давление постоянно снижается по мере затвердевания расплава. Это снижение давления продолжается и после того, как полимер во впуске затвердел. Большое практическое значение имеет величина остаточного давления в момент раскрытия формы. Если остаточное давление близко к нулю, то весьма вероятно, что при дальнейшем остывании до комнатной температуры изделие будет содержать усадочные раковины или его размеры будут меньше размеров полости формы. А если остаточное давление велико, то при извлечении изделия из формы оно может быть деформировано.

Из приведенного выше краткого описания видно, что в пределах одного цикла формования одновременно, но в различной степени интенсифицируются и вязкий разогрев (объемная скорость потока при заполнении формы очень высока), и теплопередача, и релаксация напряжений. На эту картину накладываются еще и явления переноса, и, поскольку времена затвердевания полимера сопзмеримы с временами релаксации (De $\approx$ 1), литьевые изделия затвердевают в условиях действия напряжений, поэтому в них остаются так называемые «замороженные» напряжения. Эти внутренние напряжения существенно влияют на свойства и морфологию литьевых изделий. Поэтому литье под давлением можно использовать для изучения структурообразования в полимерах. Рассмотрим отдельно различные стадии литья под давлением.

Заполнение формы

Сейчас уже ясно, что нет простого ответа на вопрос, какими должны быть условия литья для конкретного полимера и конкретной пресс-формы, чтобы получить изделие с заданными свойствами. Рис. 14.3 иллюстрирует попытку получения такого ответа эмпирически, путем экспериментального определения «области переработки» на диаграмме температура расплава — давление впрыска. Если технологические параметры лежат внутри этой области, то данный полимер может быть переработан литьем под давлением с помощью данной пресс-формы. Область ограничена четырьмя кривыми. Ниже нижней кривой полимер еще не течет. Выше верхней кривой полимер подвергается термической деструкции. Левее кривой «недолив» форма заполняется не до конца. Правее кривой «облой» полимер затекает в зазоры между составными частями металлической формы, что приводит к образованию тонких пленок, прикрепленных к литьевому изделию по линиям разъема формы. Другой практический прием оценки перерабатываемости литьем под давлением, особенно для сравнения одного полимера с другим, состоит в использовании стандартной спиральной пресс-формы. При заданных условиях формования [7] определяют глубину (длину) заполнения спирали.

Поскольку заполнение формы — сложный процесс, то для конструирования пресс-форм и для математического описания процесса формования бывает полезна, а иногда даже необходима визуализация потока расплава. Первый важный вклад в решение этой задачи был сделан Гилмором и Спенсером [8, 9], чьи экспериментальные результаты легли в основу работ, опубликованных Бейером и Спенсером [10]. В начале 60-х годов эксперименты по заполнению пресс-формы при литье под давлением проводил Боллман [11—13]. Через десять лет был предпринят ряд серьезных попыток решить проблему переработки полимеров литьем под давлением. Появились сообщения Аобы и Одаиры [14], Камала и Кенига [15], Уайта и Ди [16] и Шмидта [17] о новом методе исследования процесса заполнения

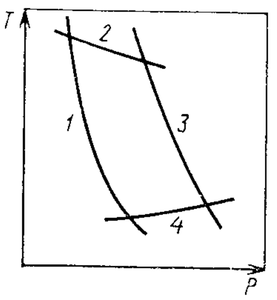


Рис. 14.3. Диаграмма температура расплава — давление впрыска, определяющая область переработки методом литья под давлением для данного полимера и данной пресс-формы:

1 — недолив; *2* — термическая деструкция; *3* — облой; *4* — плавление.

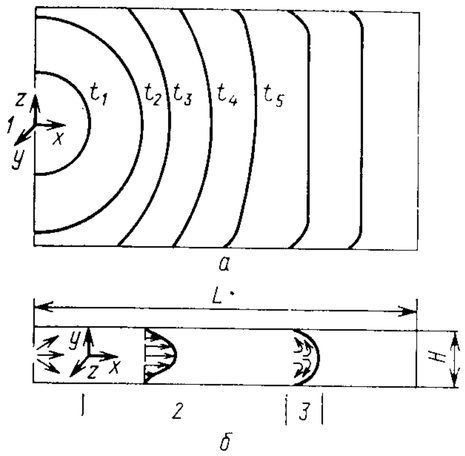


Рис. 14.4. Распространение фронта потока расплава при заполнении прямоугольной пресс-формы (впуск расположен у края формы):

а — развитие во времени фронта потока, распространяющегося по ширине формы; *б* — профиль скоростей на участке полностью развившегося течения и схематическое изображение «фонтанного течения» в этой области; *1* — впуск; *2* — участок полностью развившегося течения; *3* — «фонтанное течение» на участке фронта.

пресс-формы путем визуализации потока расплава. В результате этих исследований было обнаружено, что при средних значениях объемного расхода поток расплава, заполняющий прямоугольную форму постоянной глубины (ширина формы гораздо больше ее глубины) имеет упорядоченную направленность (упорядоченное течение вперед), как показано на рис. 14.4, *а*. На ранних стадиях заполнения формы радиальное течение и фронт распространения потока имеют круглую форму (вид сверху). По мере удаления фронта потока от впуска вид потока меняется, доминирующей компонентой скорости становится v_x, и фронт потока выполаживается, если течение изотермическое, или искривляется, если расплав поступает в холодную форму [16].

Если внутри формующей полости имеются вкладыши и глубина полости неодинакова, то картина течения усложняется. Такой случай исследован Крюгером и Тадмором [6], использовавшими не-

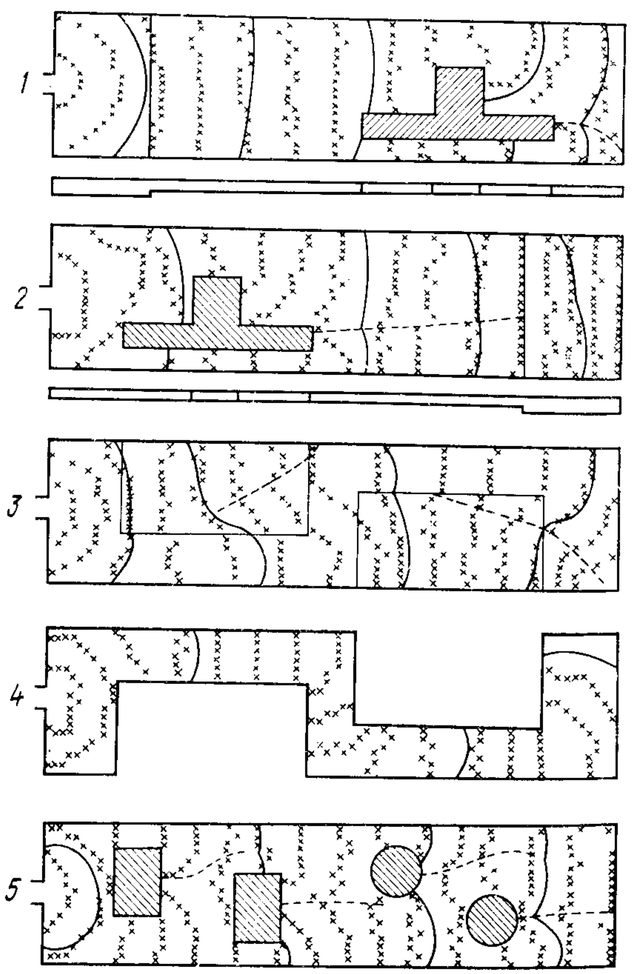


Рис. 14.5. Экспериментальные (линии) и расчетные (×) профили фронта потока в неглубокой полости прямоугольного поперечного сечения с различного рода вкладышами. Пояснения в тексте.

глубокую прямоугольную форму размером 38,1 × 152,4 мм. В различные места формующей полости вставляли вкладыши разнообразной формы и размеров. При этом либо создавались помехи течению расплава, либо внутри полости формы образовывались участки различной глубины. В качестве литьевого материала использовали полистирол. Положение и форму профиля потока регистрировали с помощью метода «недолива» (рис. 14.5).

Из результатов, представленных на рис. 14.5, *1* видно, что на глубоком участке полости формы профиль потока имеет круглую форму, а при входе в зауженную часть полости он искривляется. Т-образный вкладыш расщепляет поток на две составляющие, объединяющиеся затем позади вкладыша с образованием линии сварки фронтов. Положение и форма линии сварки определяются формой профиля потока вокруг вкладыша. Вкладыш сильно изменяет направление распространения фронта, что в свою очередь влияет на направление молекулярной ориентации. В таких пресс-формах, следовательно, можно ожидать существенно неоднородного распределения ориентации. На рис. 14.5, *2* показан вкладыш, помещенный в узкой части полости формы рядом со впуском. В этом случае форма и положение линии сварки совершенно иные. Сильно изменяется также профиль фронта потока (а следовательно, и распределение ориентаций).

На рис. 14.5, *3* показана S-образная полость формы с двумя неглубокими выемками. Видно, что глубина затекания расплава в мелкие и глубокие участки полости формы, заполняющиеся одновременно, качественно соответствует расчету, приведенному в Примере 14.1, т. е. при $P = \text{const}$ $Z(t)$ пропорционально поперечному сечению участков полости формы и в первом приближении не зависит от реологических свойств расплава. В этом случае образуются две линии сварки фронтов. Вторая линия сварки образуется сбоку при входе в глубокую часть полости формы.

На рис. 14.5, *4* показано течение в S-образной полости формы без образования линии сварки. И, наконец, на рис. 14.5, *5* показан поток, обтекающий вкладыши квадратной и круглой формы. В этом случае образуются четко выраженные линии сварки фронтов. Приведенные результаты иллюстрируют сложную картину течения, наблюдаемую даже в относительно простых пресс-формах. Интересно, в частности, отметить, что важное значение имеет форма линий сварки. И не только потому, что они иногда образуют видимые дефекты в изделиях, но также потому, что это обычно слабые места изделий.

Итак, можно утверждать, что линии сварки образуются при встрече фронтов, т. е. когда нормали к поверхностям фронтов направлены противоположно друг другу или пересекаются. Первый вариант возможен при заполнении формы из двух впусков или непосредственно за обтекаемым препятствием, а второй — когда фронт слагается из двух сегментов.

Как упоминалось в разд. 13.5, поверхность раздела по линии сварки можно охарактеризовать уровнем «зацеплений», заметно

отличающимся от соответствующего уровня для материала в блоке. Детально исследуя картину течения расплава в месте распространения фронта и вблизи него и сопоставляя ее с картиной течения в сплошном потоке, можно предугадать вид и качество линий сварки. В месте развития фронта расплав в центральном слое потока (в направлении глубины полости формы) «бьет фонтаном», распространяясь от центра (место удара струи о стенку) к стенкам формы, образуя у стенок поверхность литьевого изделия (см. рис. 14.4, *б*). Это единственный способ заполнения участков полости формы вблизи стенок, где отсутствует проскальзывание. Итак, в месте развития фронта центральная часть потока характеризуется набором скоростей — от максимальной скорости по линии центра распространения фронта до средней скорости развития фронта. По мере убывания скорости в направлении x возрастает компонента скорости в направлении y (поперек потока).

Термин «фонтанное течение» введен Роузом [18]. Двумерное течение в области развития фронта в значительной мере определяет качество и морфологию поверхности литьевого изделия, а также природу линий сварки. К обсуждению морфологии линий сварки мы вернемся при описании течения в области фронта потока.

Если впуск расположен далеко от стенки формы и скорость потока очень велика, то расплав бьет струей. То есть впрыскиваемый в форму расплав образует направленную струю, которая ударяет в противоположную стенку полости формы. При этом одновременно можно наблюдать и гладкие, и разрушенные струи расплава. Известны два типа струйного заполнения формы. Первый тип заполнения состоит в том, что расплав продолжает бить струей после того, как вершина струи достигла противоположной стенки формы. Оттолкнувшись от стенки, струя поворачивает и начинает бить в сторону впуска. Когда развернувшиеся струи расплава почти полностью заполнят форму, начинается упорядоченное заполнение формы и уплотнение расплава. Таким образом, заполнение происходит в обратном направлении. При другом типе заполнения струйность прекращается сразу после того, как вершина струи достигнет противоположной стенки, и начинается упорядоченное, направленное заполнение формы. В обоих случаях образуются линии сварки, оказывающие влияние на оптические и механические свойства литьевого изделия.

Экспериментально определено, что струйность появляется тогда, когда сечение струи меньше минимального расстояния между стенками формы [19]. Следовательно, это явление связано с размерами впуска и коэффициентом разбухания расплава, а не с величиной осевого момента количества движения. Наполненные полимеры, менее склонные к разбуханию, нежели ненаполненные, проявляют струйность при меньших скоростях заполнения формы. Для погашения струйности обычно используют два способа. Первый состоит в том, что впускной канал располагают так, чтобы впрыскиваемый расплав ударял в ближнюю стенку. Второй способ состоит в использовании «веерного» впуска, который увеличивает один из размеров струи, чем одновременно достигается снижение момента количества движения.

Моделирование заполнения формы

Полное моделирование заполнения формы потребовало бы подробного расчета профилей скорости и температуры в потоке расплава внутри полости формы, включая описание положения и формы развивающегося фронта потока. Этого в принципе было бы достаточно для расчета распределения ориентации, влияющего на морфологию изделия, формирующуюся в процессе охлаждения и затвердевания. Такая полная модель, если она возможна, была бы полезна как для конструирования, так и для оптимизации условий литья под давлением изделий с заданными свойствами.

Полное моделирование — задача чрезвычайно сложная даже для сравнительно простых по конструкции пресс-форм и почти неразрешимая для пресс-форм сложного профиля. Однако можно вполне удовлетворительно описать процесс литья под давлением, моделируя отдельные стадии заполнения формы на изолированных участках потока. Рассмотрение каждого из этих участков требует применения специальных математических приемов и приближений. Рассматривая показанный на рис. 14.4, *б*, визуализированный процесс заполнения формы, можно выделить следующие участки потока.

1. Участок полностью развившегося течения. В процессе заполнения формы бóльшая часть расплава участвует в почти полностью развившемся течении в узком зазоре между холодными стенками полости формы. Характер этого течения определяет время заполнения формы, ориентацию в центральной части изделия, а также условия недолива. Существенный интерес представляет анализ одномерного (радиального или осевого) течения горячего расплава между холодными стенками. Необходимость одновременного решения уравнения движения и уравнения энергии исключает возможность применения аналитических методов и заставляет использовать численные методы, например метод конечных разностей.

2. Участок вблизи фронта. Как было установлено ранее, этот участок потока определяет качество поверхности изделия (образование пристенного слоя) и расположение линий сварки. Поэтому необходим тщательный анализ участка фронта. Для моделирования течения в этой области используют либо аналитическую аппроксимацию, либо численные методы.

3. Участок впуска. Он играет доминирующую роль в начале заполнения формы. Влияние этого участка не столь значительно, как влияние участка вблизи фронта, поскольку расплав здесь горячий и память о воздействиях, которым расплав подвергается на участке входа, вскоре исчезает.

Ниже рассмотрим подробнее первые два участка.

Участок полностью развившегося течения. В работах [11, 15, 20—25] предложен ряд математических моделей описания течения и теплопередачи на участке полностью развившегося течения. Рас-

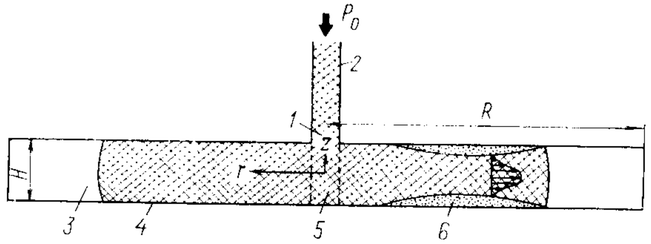


Рис. 14.6. Поперечное сечение дисковидной литьевой пресс-формы с впуском в центре диска (схематически изображены застывший пристенный слой, образующийся в процессе заполнения формы, и клиновидный профиль скоростей):

1 — вход в форму с температурой расплава T_1; *2* — «непрерывное» изотермическое течение в трубе; *3* — фронт потока; *4* — внутренняя стенка формы с температурой T_0; *5* — области смешения; *6* — застывший пристенный слой.

смотрим моделирование заполнения формы в виде диска с впуском, расположенным в центре диска [23] (рис. 14.6). В процессе заполнения формы может образоваться пристенный слой застывшего материала, что приведет к уменьшению живого сечения канала и увеличению сопротивления в потоке жидкости. Предположим, что теплофизические свойства жидкости постоянны, состояние квазистационарное, $\partial v_r/dt = 0$, τ_{rr} и τ_{00} в уравнении r-момента пренебрежимо малы, как и осевая теплопередача в уравнении энергии. Тогда уравнения равновесия и энергетического баланса имеют вид:

$$\frac{d\tau_{zr}}{dz} = -\frac{dP}{dr} \tag{14.1-1}$$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \tau_{00} \frac{v_r}{r} - \tau_{zr} \frac{\partial v_r}{\partial z} \tag{14.1-2}$$

Выражение τ_{00} (v_r/r) значимо только при малых r. Используя в качестве уравнения реологического состояния степенной закон, получим:

$$\tau_{zr} = -m \left| \frac{dv_r}{dz} \right|^{n-1} \frac{dv_r}{dz} \tag{14.1-3}$$

где $m = m_0 \exp [\Delta E/(RT)]$; n — константа.

Радиальный перепад давлений определяется из уравнения [22]:

$$\left| \frac{dP}{dz} \right| = \left[\frac{Qt}{4\pi r \int_0^{H/2} (z^{1+1/s}/m^s)\, dz} \right]^{1/s} \tag{14.1-4}$$

Интегрируя (14.1-1) и используя выражение (14.1-4), можно получить скорость потока:

$$v_r(r, z, t) = -\left| \frac{dP}{dr} \right|^s \int_{H/2}^{x} \left(\frac{z}{m} \right)^s dz \tag{14.1-5}$$

При численных методах определения перепада давлений и профиля скоростей необходимо использовать метод итерации, повторяя расчет давления в каждом радиальном положении до тех пор, пока

объемный расход течения в полости формы не станет таким же, как и во впуске.

В уравнениях (14.1-4) и (14.1-5) коэффициент консистенции не остается постоянным в направлении z, поскольку в этом же направлении (по глубине формы) изменяется температура. В уравнении энергии представляют интерес два граничных условия. При $r = r_{ik}$ в правую часть уравнения (14.1-2) следует ввести следующее выражение, учитывающее передачу тепла воздуху внутри полости формы:

$$\frac{2r_{ik}h\,(T_{ik} - T_a)}{r_{ik}^2 - r_{ik-1}^2}$$

где h — коэффициент теплоотдачи от полимера к воздуху.

На стенке формы

$$k \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=H/2} = h \left[T_0 - T \left(r, \frac{H}{2}, t \right) \right] \tag{14.1-6}$$

где T_0 — температура стенки формы, а h — коэффициент теплоотдачи, принятый равным $k_{\text{формы}}/d$ (где d — расстояние от поверхности формы до глубины, на которой температура формы равна T_0).

Уравнение теплопередачи можно преобразовать к разностной форме, используя неявную функцию [26], и решить его методом Кранка—Никольсона или методом О'Брайена [27] (см. разд. 9.4). Размер ячеек используемой сетки может логарифмически уменьшаться с увеличением z, поэтому можно подробно проследить за быстро изменяющимися температурой и скоростью.

Результаты моделирования показывают, что для расчета времени заполнения формы большое значение имеет отношение интенсивности тепловыделений за счет вязкой диссипации к интенсивности теплоотдачи к холодным стенкам. Действительно, в тех случаях, когда это отношение близко к единице, можно оценить время заполнения формы, используя изотермическое приближение.

Если давление на входе в форму постоянно, то фронт потока продвигается с непрерывно снижающейся скоростью (см. Пример 14.1). Если фронт потока продвигается с постоянной скоростью, то давление впрыска непрерывно растет. Как упоминалось выше, постоянная скорость заполнения наблюдается лишь для легко заполняемых простых форм. В действительности же скорость потока постоянна лишь на ранней стадии заполнения формы, а затем она снижается. На рис. 14.7 показаны кривые зависимости времени заполнения формы от температуры расплава на входе в форму и от давления впрыска для непластифицированного ПВХ. Угловой коэффициент касательной к кривой время заполнения — температура расплава зависит от энергии активации вязкого течения, т. е. от температурной чувствительности коэффициента консистенции m. А угловой коэффициент касательной к кривой время заполнения — давление впрыска зависит от индекса течения n, увеличиваясь с уменьшением последнего.

На рис. 14.8 показано распределение температуры при заполнении одной и той же формы полимером, имеющим на входе в форму

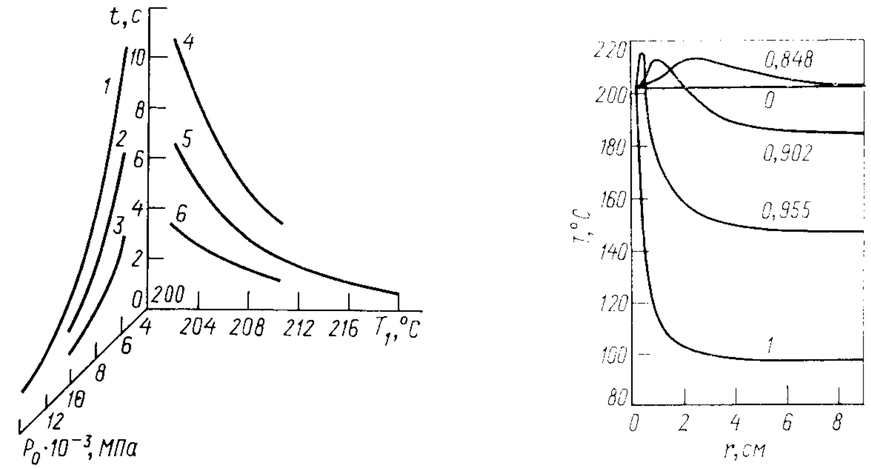


Рис. 14.7. Зависимость времени заполнения пресс-формы от температуры расплава на входе в форму T_1 (при трех постоянных значениях P_0) и от давления впрыска P_0 (при трех постоянных значениях T_1) для пепластифицированного ПВХ. Размеры внутренней полости формы: $R = 9$ см, $H = 0{,}635$ см. Характеристики ПВХ: $n = 0{,}50$; m (при 202 °С) $= 4 \cdot 10^4$ Па·с; $A = 6{,}45 \cdot 10^{-8}$; $\Delta E = 116{,}2$ кДж/(г·моль); $\rho = 1{,}3 \cdot 10^3$ кг/см³; $C_p = 1{,}88$ кДж/(кг·К); $k = 9{,}6 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м·с·К). Значения T_1: *1* — 202 °С; *2* — 205 °С; *3* — 210 °С.
Значения P_0:
4 — 42 МПа; *5* — 52,5 МПа; *6* — 70 МПа.

Рис. 14.8. Распределение температуры расплава при заполнении формы в зависимости от радиального положения фронта потока при различных значениях $Z^* = 2z/H$ для ПВХ при давлении впрыска 105 МПа, $H = 0{,}635$ см, $t = 1{,}45$ с, $R = 9$ см, $T_1 = 202$ °С, $T_0 = 30$ °С. Числа у кривых — значения Z^*.

температуру 202 °С. Давление впрыска составляет 105 МПа. Проанализируем представленные кривые. Во-первых, видно, что на расстоянии, равном половине пути до стенки, условия течения преимущественно изотермические. Это объясняется тем, что профиль скоростей в этом слое потока почти плоский и теплопередача ничтожна. Только вблизи стенки полости формы происходит быстрое и значительное охлаждение расплава за счет теплопередачи материалу формы. При температуре 150 °С, когда ПВХ имеет практически бесконечную вязкость, на расстоянии $r > 2{,}5$ см уже образуется тонкий пристенный слой затвердевшего полимера [5]. При меньших значениях давления впрыска образуются более толстые пристенные слои. Зависимость профиля пристенного слоя от параметров литья под давлением иллюстрирует рис. 14.9. Увеличение давления впрыска, температуры расплава и температуры формы, а также увеличение глубины полости формы приводит к уменьшению толщины пристенного слоя затвердевшего материала.

Профиль застывшего слоя характеризуется наличием максимума («горба»). Вблизи впуска за счет свежих порций горячего расплава толщина пристенного слоя сохраняется минимальной. На участке развития фронта расплав, находящийся вблизи стенок формы, еще достаточно горяч, поскольку поток здесь формируется из центральных слоев. На участке «горба» течение останавливается, что и яв-

ляется причиной недолива при малых давлениях впрыска. Кроме того, наличие пристенного слоя затвердевшего полимера приводит к продольному растяжению расплава и появлению z-составляющей скорости, что особенно заметно в области входа в пресс-форму. Эта проблема исследовалась Берри [28]. В полостях, имеющих форму диска, наличие продольного течения опровергает принятое выше допущение о возможности пренебрежения компонентой dv_z/dr.

Участок вблизи фронта. Участок развития фронта потока рассматривался [29] при попытке моделирования распределения молекулярной ориентации в литьевых изделиях по экспериментальным наблюдениям. На рис. 14.10 показано такое распределение, полученное Вюбкеном и Менгесом [30] путем измерения усадки тонких срезов с литьевых изделий, изготовленных с помощью микротома, при повышенных температурах. Рис. 14.10, *а* иллюстрирует распределение продольной (по потоку) ориентации при двух значениях скорости впрыска. Кривые распределения ориентации имеют характерный вид: максимум ориентации располагается на поверхности изделия, затем наблюдается постепенное уменьшение ориентации, за которым следует второй максимум, после которого опять происходит постепенное уменьшение ориентации до полного ее отсутствия в центре изделия. На рис. 14.10, *б* показан другой характер распределения ориентации. Максимальное значение продольной ориентации наблюдается не на поверхности изделия, а на небольшом расстоянии от поверхности, а поперечная ориентация непрерывно уменьшается от максимума на поверхности до нуля в центре изделия.

Согласно модели, предложенной Тадмором [29], продольная ориентация вблизи стенки формы, а также поперечная ориентация

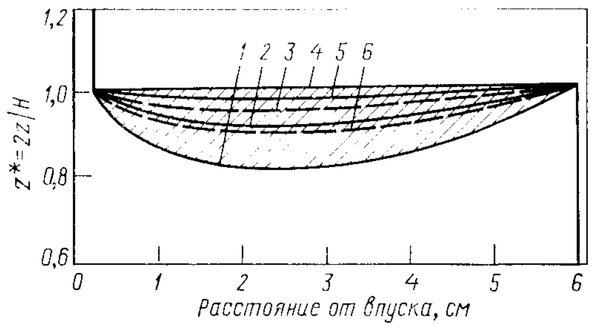


Рис. 14.9. Профиль пристенного слоя затвердевшего полимера (непластифицированный ПВХ) в формующей полости в виде диска. Впуск расположен в центре диска. Размеры формы:
а — $R = 6$ см, $H = 0{,}5$ см; *б* — $R = 6$ см, $H = 0{,}3$ см. Профилям *1*—*6* соответствуют следующие значения P, T_1, T_0:

	P, МПа	T_1, °С	T_0, °С	Размер формы
1	52,5	202	30	*а*
2	81,2	202	30	*а*
3	105	202	30	*а*
4	105	202	100	*а*
5	81,2	212	30	*а*
6	81,2	202	30	*б*

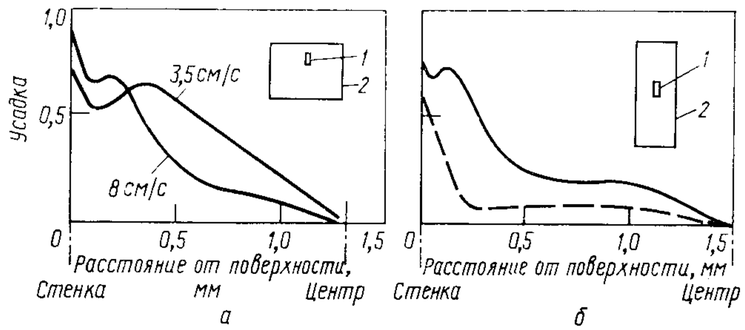


Рис. 14.10. Распределение усадки в литьевом изделии из аморфного полистирола (*1* — образец, *2* — впуск):

а — усадка в продольном направлении при двух скоростях впрыска $\bar{v}$ (числа у кривых — значения $\bar{v}$); *б* — усадка в продольном направлении (———) и в поперечном направлении (– – – –).

являются следствием фонтанного типа течения на участке развития фронта потока. А продольная ориентация в других частях формы возникает преимущественно вследствие сдвигового течения, существующего в потоке расплава за фронтом. Как видно из рис. 14.11, центральные элементы жидкости, движущиеся непосредственно за фронтом потока на участке фонтанного течения, участвуют в установившемся продольном течении. В системе координат, связанной с фронтом и движущейся с ним со средней скоростью $\langle v \rangle$, распределение скоростей следующее: $v_x = -\dot{\varepsilon}x$, $v_y = \dot{\varepsilon}y$, $v_z = 0$. В особенности это характерно для течения в узких каналах. (Такой профиль скоростей характерен также для потенциального течения несжимаемой жидкости при сжатии.)

Молекулярная ориентация является функцией скорости растяжения, которую можно оценить, сделав допущение, что скорость $v_{x\,\max}$, характеризующая развивающийся фронт, на некотором расстоянии за фронтом снижается до средней скорости $\langle v \rangle$. Предположим, что это расстояние примерно такое же, как глубина канала. Тогда скорость растяжения приблизительно равна:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{dv_y}{dy} = -\frac{dv_x}{dx} = \frac{\langle v \rangle - v_{\max}}{H} \qquad (14.1\text{-}7)$$

(Заметим, что $\langle v \rangle < 0$ и $v_{\max} < 0$, так как они направлены в отрицательную сторону оси x. Следовательно, $\dot{\varepsilon} > 0$.) Если $v_{\max}$ получено для случая полностью развившегося течения степенной жидко-

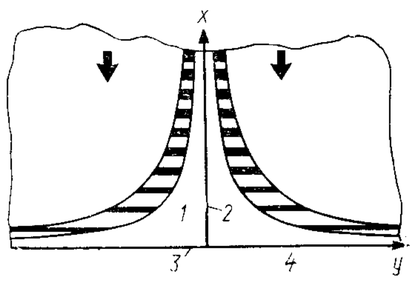


Рис. 14.11. Схематическое изображение центральной части развивающегося фронта при течении между двумя параллельными пластинами (система координат перемещается в направлении x с той же скоростью, с какой движется фронт; черные прямоугольники обозначают направление деформации растяжения частиц жидкости, стрелками показано направление течения):

1 — жидкость; *2* — ось симметрии; *3* — развивающийся фронт; *4* — газ.

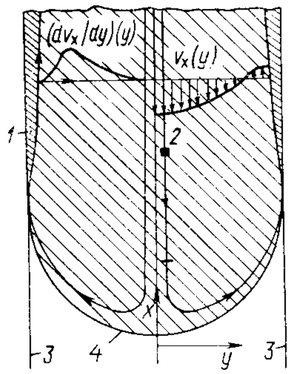


Рис. 14.12. Схема течения между двумя холодными параллельными стенками на участке развивающегося фронта потока (черные полоски обозначают направление деформации растяжения и ориентации частицы жидкости, достигшей фронта потока в его центральной части):

1 — затвердевший слой; *2* — элемент жидкости; *3* — холодная стенка; *4* — развивающийся фронт.

сти между параллельными пластинами, то

$$-\dot{\varepsilon} = \left(\frac{n}{n+1}\right)\frac{\langle v \rangle}{H} \qquad (14.1\text{-}8)$$

Согласно этой модели скорость растяжения возрастает при повышении скорости впрыска, уменьшении глубины канала и увеличении n. Очевидно, что фонтанный тип течения не обеспечивает строго постоянной скорости растяжения, описываемой выражением (14.1-8). Кроме того, профиль потока на участке фронта не плоский, фронт потока изгибается назад и располагается тангенциально относительно стенок формы при значении $y = \pm H/2$. Следовательно, элементы жидкости, ориентированные в процессе фонтанного течения в направлении y, у холодной стенки оказываются ориентированными в направлении x (рис. 14.12).

В результате фонтанного течения ориентированный полимерный слой, образованный из центрального участка развивающегося фронта и характеризующийся установившейся скоростью растяжения [см. выражение (14.1-8)], откладывается на холодной стенке формы. При контакте с холодной стенкой формы поверхностный слой полимера затвердевает, сохраняя максимальную ориентацию. В пристенных слоях, находящихся на некотором расстоянии от поверхностного слоя, происходит молекулярная релаксация, снижающая ориентацию. Конечное распределение ориентации в затвердевшем слое является функцией скорости охлаждения и спектра времен релаксации. Таким образом, механизм течения по типу фонтана и описанная только что модель ориентации приводят к тому, что в узком канале ориентация в пристенном слое полимера однородна и ее направление совпадает с направлением развития фронта. В каналах же большого поперечного сечения фонтанное течение приводит к двухосной ориентации (т. е. ориентации в продольном x-направлении и в поперечном z-направлении).

В слоях расплава, удаленных от поверхности, можно обнаружить любую молекулярную ориентацию, определяемую полностью развившимся сдвиговым течением позади фронта потока. «Сдвиговая» ориентация является функцией скорости сдвига, уменьшающейся по глубине полости формы. Как уже отмечалось, при полностью развившемся течении в пресс-формах с холодными стенками в непосредственной близости к стенке $\dot{\gamma}$ почти равна нулю, чуть поодаль от стенки она имеет максимальное значение, а в центральной части потока опять очень мала (см. рис. 14.12). Таким образом, начальное распределение сдвиговой ориентации в любом месте формующей полости определяется распределением скорости сдвига в данной

части формы в момент ее заполнения расплавом. Поэтому сдвиговая ориентация в направлении развития потока одномерна.

Начальная сдвиговая ориентация постепенно релаксирует, причем степень релаксации зависит от скорости охлаждения расплава и спектра релаксации полимера. Итоговое распределение ориентации можно определить, суммируя сдвиговую ориентацию с ориентацией, вызванной растяжением расплава. Как видно из рис. 14.10, результат такого суммирования зависит от величины вклада каждой из названных выше причин ориентации (сдвиг и растяжение). Если преобладает сдвиговая ориентация, то максимум ориентации наблюдается недалеко от стенки, где скорость сдвига максимальна. Естественно, что на кривой распределения поперечной ориентации (пунктирная линия на рис. 14.10, *б*) нет второго максимума. Это подтверждает вывод о том, что причиной поперечной ориентации является растяжение расплава на участке развития фронта потока. Следует отметить, что относительный вклад каждой из причин, вызывающих ориентацию, а также конкретный вид распределения ориентации зависят как от свойств полимера (способности ориентироваться в процессе течения и релаксировать после прекращения течения), так и от условий процесса литья (скорости заполнения формы, температуры расплава и формы) и геометрии полости формы.

Тадмор предположил [29], что между величиной усадки, являющейся следствием ориентации, и средним значением расстояния между концами макромолекулы существует количественная связь. Взяв за основу описанную выше модель молекулярной ориентации при литье под давлением и используя представления о молекулярной модели, развитые Бёрдом [31], он получил распределение ориентации, которое (при определенном выборе параметров) полуколичественно согласуется с экспериментальными данными [30].

В работе Дитца, Уайта и Кларка [32] показано, что для исследования кинетики процесса заполнения формы при литье под давлением можно использовать результаты измерения двулучепреломления в процессе и по окончании процесса заполнения формы. Двулучепреломление связано с распределением напряжений соотношением (3.9-17). А напряжения в свою очередь связаны с кинематикой потока при соответствующем учете релаксации напряжений. Следовательно, сравнивая ожидаемую величину двулучепреломления с экспериментально определенной, можно проверить обоснованность рассчитанного распределения скоростей и оценить справедливость теоретических соотношений. О возможности использования этого анализа для установления количественных соотношений можно будет судить лишь после исключения некоторых допущений, сделанных в упомянутой работе.

Разумеется, для лучшего понимания процесса литья под давлением необходимо решение задачи фонтанного течения на участке фронта потока. Это трудная задача, особенно для случая неизотермического течения вязкоэластических жидкостей. Поскольку эта задача относится к категории задач со свободными границами, то ее можно решать с помощью либо «маркерного» метода [33], либо ме-

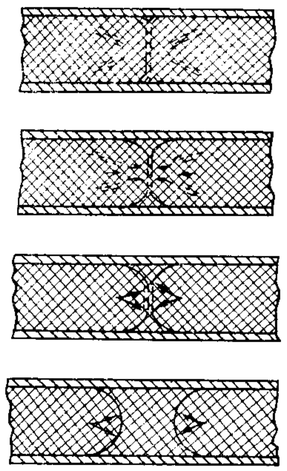


Рис. 14.13. Схематичное изображение момента встречи фронтов и последующее течение вблизи линии сварки. Затемненные участки — застывший расплав, пунктирные линии — элементы расплава, подвергающиеся растяжению.

тода конечных элементов. Маркерный метод был использован для изучения фронта потока расплава Хуангом [33]. Он исследовал фонтанный тип потока для случая изотермического течения ньютоновской и степенной жидкостей. Его результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными Шмидта [17], к которым мы вернемся ниже.

Теперь (после описания участка потока, характеризуемого фонтанным типом течения) обратимся к проблеме образования линий сварки, на которых происходит встреча двух фронтов. Рис. 14.13 иллюстрирует различные стадии образования линии сварки. Два встретившихся фронта состоят из полимерных молекул, ориентированных вдоль поверхностей фронтов, т. е. они встречаются по касательной. Вслед за первым контактом начинается заполнение двух клинообразных полостей у стенок формы. Здесь наблюдается «застойное» течение, растягивающее свободные границы двух фронтов и препятствующее объединению потоков и истиранию следа на линии встречи.

Обобщенная картина течения

Наиболее важной характеристикой литьевой формы является ее геометрия. При использовании форм со сложной геометрией необходимо представить себе общую картину течения расплава, т. е. располагать информацией о последовательности заполнения различных участков формующей полости, о возможности «недолива», а также о месте образования линии сварки и характере распределения ориентации. Чем сложнее конструкция формы, тем острее потребность в такого рода информации. Если форма имеет участки различной сложности, то картина течения осложняется граничными условиями, что при моделировании приводит к необходимости применения метода конечных элементов, специально разработанного для описания задач со сложными граничными условиями.

Такие методы расчета позволяют в принципе определить распределение давлений, скоростей и температур, однако пока еще не предпринята ни одна попытка такого рода. Можно существенно упростить поставленную задачу, сведя ее к исследованию потока в узком зазоре, где в любой момент времени в локальной области можно допустить наличие полностью развившегося течения. Такой подход вполне оправдан, поскольку многие литьевые изделия представляют собой тонкие пластины. Расчет двумерного потока через узкую щель методом конечных элементов подобен задаче анизотроп-

ного фильтрования, описанной Зинкевичем [34]. Для случая изотермического течения неньютоновской жидкости предложен [35] простой «сеточный» метод конечных элементов, названный автором «сеткой для анализа течения» (см. разд. 16.3). С помощью этого метода Крюгер и Тадмор [6] моделировали заполнение прямоугольных полостей формы с вкладышами (см. рис. 14.5). Использовали вычислительную сетку с числом ячеек 18×72. В расчете в качестве исходных данных о величине зависящего от времени давления в точке P_3 вблизи впуска использовали экспериментально определенную зависимость давлений (см. рис. 14.2). При этом перепадом давлений на коротком участке от впуска до точки P_3 пренебрегали. Среднее значение температуры, измеренной на этом же участке формы, также использовали при этих расчетах.

Результаты моделирования приведены на рис. 14.5. Расчетные профили фронта потока обозначены крестиками (выбросы значений давления являются следствием слишком крупного размера сетки). Сплошными линиями показано положение экспериментальных профилей фронта потока, полученных при недоливе, а пунктиром обозначены экспериментальные (наблюдаемые визуально) линии сварки. Получено неожиданно хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными профилями фронта потока, несмотря на то, что была использована сравнительно грубая изотермическая модель, а экспериментальные профили могут искажаться при недоливе. Теоретическая модель не учитывает влияния боковых стенок, которые, безусловно, ограничивают течение, что отражается на экспериментальных результатах. Вполне удовлетворительно удается также предсказать время заполнения формы [6]. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных профилей фронта потока свидетельствует о том, что при данных условиях литья под давлением за время заполнения формы температура расплава снижается не очень заметно. А это значит, что можно также предсказать характер распределения ориентации и положение линий сварки.

Итак, теоретические исследования показывают, что общая картина течения и профиль фронта потока слабо зависят от вязкостных свойств расплава: ньютоновские и псевдопластичные жидкости обнаруживают почти одинаковый характер развития фронта потока (Пример 14.1 объясняет такое поведение расплавов). Этот вывод подтвержден экспериментально при помощи высокоскоростной фотосъемки процесса литья под давлением низковязких ньютоновских жидкостей в прозрачную форму [6]. Полученный результат имеет важное значение как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении. С точки зрения моделирования процесса литья под давлением допустимо (в первом приближении) использование ньютоновского уравнения состояния для расчета положения и профиля фронта потока. С точки зрения экспериментального исследования процесс литья под давлением можно изучать на простой и удобной системе: низковязкая жидкость в прозрачной форме. Естественно, время заполнения формы и давление существенно зависят от вязкостных свойств расплава.

Охлаждение литьевого изделия

Охлаждение расплава начинается уже в начале цикла литья (за исключением случая с обогреваемым распределителем), поскольку форма имеет примерно комнатную температуру. При заполнении формы температура расплава снижается как в направлении течения расплава, так и в поперечном направлении. Образуется пристенный слой затвердевшего полимера, средняя толщина которого уменьшается при повышении температуры поступающего в форму расплава и при увеличении скорости впрыска. В конце стадии заполнения формы охлаждение становится доминирующим процессом. Для компенсации уменьшения удельного объема полимера, вызванного охлаждением, приходится слегка «подпитывать» форму. Если снять давление до момента застывания расплава во впуске (или при отсутствии обратного клапана), то вследствие высокого давления внутри полости формы может начаться обратное течение расплава. И, наконец, в процессе охлаждения происходит слабое вторичное течение, приводящее к заметной молекулярной ориентации. Это течение вызвано наличием градиента температуры и перетеканием расплава из горячих зон в холодные, компенсирующим объемную усадку при охлаждении. Такие вторичные потоки следует ожидать в местах резкого уменьшения поперечного сечения полости формы. Если вторичное течение невозможно (обычно из-за нехватки материала), то в блоке литьевого изделия образуются пустоты. Во избежание образования пустот необходимо, чтобы масса вводимого в форму полимера превышала или была равна произведению объема внутренней полости формы на плотность полимера при комнатной температуре.

Уравнения теплопередачи, с помощью которых моделируют охлаждение и затвердевание полимера при литье под давлением, не учитывают подпитку, а также обратное и вторичное течения, происходящие на стадии охлаждения изделия и вносящие свой вклад в теплопередачу. В работе Камала и Куо [36] приведен расчет подпитки полости формы для двух случаев: быстрого, резко прекращающегося течения, когда можно пренебречь термическим сжатием при подпитке, и медленного течения, когда можно пренебречь торможением потока, а термическое сжатие нужно учитывать. В обоих случаях использовали уравнение состояния Спенсера и Гилмора (см. табл. 5.6).

При использовании прямоугольной литьевой формы с малой глубиной внутренней полости (по сравнению с двумя другими размерами полости) в конце цикла заполнения формы наблюдается температурный градиент как в направлении течения расплава, так и по глубине полости формы (см. рис. 14.7). Для формы, показанной на рис. 14.4, процесс охлаждения расплава внутри формы может быть описан уравнением

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) \qquad (14.1\text{-}9)$$

Начальным условием для приведенного выше уравнения служит температурное поле, устанавливающееся к концу процесса заполнения формы. Граничные условия следующие:

$$\frac{\partial T}{\partial y}(0,\ x,\ t) = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial y}\left(\frac{H}{2},\ x,\ t\right) = -\frac{h}{k}\left[T\left(\frac{H}{2}\ x,\ t\right) - T_0\right] \qquad (14.1\text{-}10)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x}(y,\ 0,\ t) = -\frac{h}{k}\left[T(y,\ 0,\ t) - T_0\right]$$

$$\frac{\partial T}{\partial x}(y,\ l,\ t) = -\frac{h}{k}\left[T(y,\ l,\ t) - T_0\right]$$

где l — длина полости формы.

При условии постоянства теплофизических свойств материала задача может быть решена численно. Ниже в разделе, посвященном литью реакционноспособных полимеров, приводится решение такой задачи и обсуждаются полученные результаты.

Как отмечалось в гл. 9, для описания затвердевания расплава, сопровождающегося кристаллизацией, можно использовать выражение (14.1-9) и для поведения расплава, и для кристаллизации. В первом случае следует учитывать выделение тепла, а во втором — теплопередачу на поверхности. Выражение (14.1-9) можно использовать и для обеих фаз сразу, даже если C_p, ρ и k во всем температурном диапазоне непрерывно изменяются. Теплопередачей вдоль направления течения можно пренебречь, поскольку градиенты в этом направлении обычно меньше, чем в перпендикулярных направлениях. В данном случае выражение $k\,\partial^2 T/\partial x^2$ обращается в нуль и достаточно использовать только два первых условия выражения (14.1-10). Схема числового решения такой задачи при различных граничных условиях подробно описана в разд. 9.4.

Структурирование полимеров при литье под давлением

Переработка литьем под давлением предоставляет большие возможности для управления надмолекулярной структурой полимеров, поскольку, варьируя параметры процесса заполнения формы, можно в широком диапазоне изменять характер течения расплава. Кроме того, при литье под давлением достигается интенсивный перенос тепла по крайней мере для молекул, расположенных у поверхностей формующей полости. Иными словами, вероятность «замораживания» молекулярной ориентации, вызванной течением, наиболее высока вблизи поверхностных слоев изделия и наиболее низка в середине изделия, следствием чего является образование слоистых структур.

Исходя из рассуждений, приведенных в настоящей главе, можно ожидать следующую картину распределения макромолекулярной ориентации (начиная от середины изделия в направлении к его поверхности): а) вблизи центра изделия ориентация отсутствует, поскольку скорость сдвига здесь равна нулю; б) по мере продвижения от центра к поверхности изделия степень ориентации возрастает за счет увеличения скорости сдвига, проходящей через максимум недалеко от стенки, и за счет интенсивного охлаждения у стенки; в) у самой стенки ориентация за счет скорости сдвига не столь значительна (скорость сдвига мала), она лишь дополняет сильную ориентацию, вызванную фонтанным течением. Наличие сдвигового течения при заполнении формы ни у кого не вызывает сомнения, а вот для подтверждения фонтанного типа течения, оказывающего сильное влияние на морфологию литьевого изделия, требуется постановка специальных экспериментов.

Отметим два экспериментальных исследования, проведенных с этой целью Шмидтом [17] и Таммом [37]. В работе Шмидта окрашенные частицы трассера, вводимые в центре формы в середину толщины изделия, спустя некоторое время, когда форма частично заполнится, обнаруживаются на стенках формы на некотором расстоянии от того места, где находился фронт в момент введения трассера. (Примерно такое же положение частиц на стенке формы было предсказано Хуангом [33], моделировавшим численным методом распространение фронта потока расплава при заполнении формы.) Тамм исследовал морфологию литьевых изделий, изготовленных из смесей полипропилена с этиленпропилендиановым сополимером (ЭПД). Он обнаружил, что при использовании неглубоких плоских форм частицы ЭПД вблизи поверхности формы имеют вытянутый профиль, а при литье в квадратную форму — форму дисков. В данном случае частицы ЭПД играют роль деформируемых частиц трассера. Из работы Шмидта следует, что центральные частицы потока попадают на поверхность и направляются к стенке, а из опытов Тамма видно, что в узкой полости плоской формы расплав подвергается одноосному растяжению, а в полости квадратной формы — двухосному растяжению. Оба эти наблюдения подтверждают наличие фонтанного течения.

В свете полученных данных вполне объяснимы результаты, опубликованные Кантцем [38], Кларком [39] и другими авторами, исследовавшими кристаллическую структуру полимеров, перерабатывавшихся литьем под давлением. В поверхностном слое молекулярные цепи, вытянутые в направлении продольного течения, образуют зародыши кристаллизации, на которых растут ламели в плоскости, перпендикулярной направлению потока. В слое, лежащем непосредственно под поверхностным, продолжается образование зародышей кристаллизации, но растущие здесь ламели перпендикулярны поверхности формы и по отношению к направлению течения ориентированы случайным образом. Морфология образующейся при этом структуры определяется, по-видимому, совместным влиянием ориентации за счет сдвигового течения и значительного перепада температуры. Напомним, что как сдвиговое течение, так и растяжение расплава способны привести к значительной ориентации цепей, вызывающей зародышеобразование (см. разд. 3.6). В центре изделия наблюдается сферолитная морфология, характеризующаяся отсут-

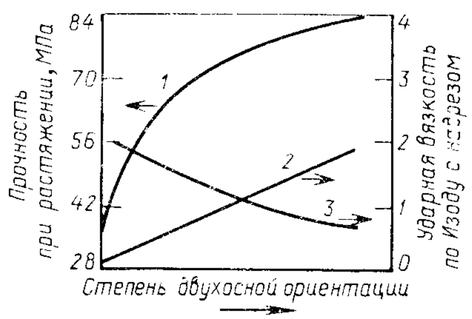


Рис. 14.14. Механические свойства двухосно-ориентированных (круговая ориентация) литьевых изделий из полистирола: *1* — прочность при растяжении; *2* — ударная вязкость в осевом направлении; *3* — ударная вязкость в окружном направлении.

ствием или незначительной величиной ориентации. Подобную морфологию наблюдал Хоббс [40], исследовавший участки вблизи сварных швов.

Интересно, кстати, что добавки зародышеобразователей маскируют образование центров кристаллизации, поскольку сами зародышеобразователи интенсивно кристаллизуются на поверхностях. Кроме того, в центре литьевого изделия сферолитная структура становится мелкозернистой. Поэтому целесообразность введения зародышеобразователей определяется требуемым уровнем механических показателей литьевого изделия.

Для литьевых изделий из аморфных полимеров характерно наличие ориентированного (следовательно, эластичного) поверхностного слоя и неориентированной хрупкой сердцевины. Кроме того, вследствие преимущественной ориентации в направлении распространения потока механические свойства изделия анизотропны. Придав литьевому изделию форму чашки, можно избавиться от анизотропии. В процессе заполнения формующей полости можно вращать вкладыш, составляющий внутреннюю часть пресс-формы, что приводит к появлению дополнительной ориентации в θ-направлении. Клирман [41], предложивший этот способ литья под давлением, назвал такую двойную ориентацию «круговой». На рис. 14.14 приведены результаты определения ударной вязкости полученных таким методом литьевых изделий.

В последние годы в области исследования литья под давлением появилось много работ, посвященных математическому моделированию процесса, а также его структурно-морфологическим аспектам. Особенно много работ прикладного характера, в которых использованы результаты, полученные при моделировании заполнения и охлаждения формы, для предсказания уровня остаточных напряжений и распределения ориентации и кристалличности в литьевых изделиях. Уровень внутренних напряжений — чрезвычайно важная характеристика изделий. Из предшествующего обсуждения ясно, что они возникают по двум причинам.

1. Расплав охлаждается и затвердевает, вследствие чего поверхность образца твердеет. Это приводит к возникновению термических (упругих) напряжений, сжимающих расплав вблизи поверхности образца и растягивающих его в середине [42]. Если пренебречь релаксацией напряжения при охлаждении расплава, то уровень «замороженных» внутренних напряжений можно оценить, используя выражение (14.1-9), позволяющее рассчитать для плоской формы размеры каждого слоя в момент его затвердевания. Такого рода

расчеты были проведены Ригдалом [43], использовавшим метод конечных элементов.

2. В дополнение к упомянутым выше напряжениям в литьевых изделиях накапливаются упругие напряжения, вызванные ориентацией при течении расплава. Используя уравнение состояния расплава, с помощью выражения (14.1-9) при заданных значениях $T(x, y, t)$ можно оценить величину ориентации в каждой точке отливки в конце процесса заполнения формы при $T < T_g$ или T_m. Для решения этой задачи в первую очередь необходимо расчетным путем установить наличие фонтанного течения, поскольку именно такой характер течения приводит к образованию поверхностных слоев литьевого изделия. Далее следует подобрать уравнение состояния, соответствующее данному характеру течения и большим деформациям, и определить степень их влияния на кинетику кристаллизации и морфологию кристаллизующихся полимеров. В работе Кубата и Ригдала [44] предпринята косвенная попытка решения подобной задачи. Можно надеяться, что в ближайшее десятилетие будет достигнут существенный прогресс в этой области исследований. Конструкция пресс-формы и технологические параметры литья под давлением также являются факторами, влияющими на структурообразование в литьевых изделиях.

14.2. Литье под давлением реакционноспособных олигомеров

Методом литья под давлением изготавливают изделия массой от долей грамма до нескольких килограммов. В связи с большими размерами литьевых изделий возникают две проблемы: а) получение в литьевой машине достаточно гомогенного расплава и б) поддержание требуемого уровня давления, удерживающего пресс-форму в закрытом состоянии на протяжении времени, необходимого для заполнения полости формы и уплотнения расплава. Последняя проблема особенно актуальна для литьевых изделий большой площади, когда требуются очень большие давления.

Упомянутые выше трудности можно преодолеть, изготавливая литьевые изделия из реакционноспособных олигомеров. Две (или большее число) низковязкие жидкости, реакционноспособные по отношению друг к другу, предварительно смешивают и впрыскивают в большую литьевую форму. В процессе заполнения формы происходит реакция полимеризации, которая приводит к образованию либо линейного, либо разветвленного, либо пространственносшитого полимера. Реакция может завершаться и после заполнения формы и даже после удаления изделия из горячей формы. Поэтому давления, требуемые для заполнения форм при литье полимеризующихся материалов, обычно невелики. Кроме того, не составляет труда гомогенизация жидких реагентов, поскольку их вязкости равны около 0,1 Па·с. Легко также контролировать процесс. Можно использовать простые смесительные головки *.

* Большое значение имеет качество изготовления таких смесительных головок, обусловливающее воспроизводимость размеров изделий.

Поскольку полимеризация продолжается и после заполнения формы, то за счет выделяемого при реакции тепла увеличивается удельный объем полимерной системы. С другой стороны, процесс полимеризации сопровождается уменьшением удельного объема примерно на 10 %. Поэтому следовало бы подпитывать форму, но так как вязкость реакционной системы с увеличением молекулярной массы или степени сшивания возрастает, то для этого потребовалось бы высокое давление впрыска. Чтобы избежать необходимости подпитки, в один из компонентов вводят небольшое количество порообразователя, который обеспечивает получение литьевых изделий, строго соответствующих размерам внутренней полости формы. Таким способом можно изготавливать очень большие и сложные по форме изделия при относительно небольших давлениях впрыска (1—10 МПа) и малых давлениях смыкания формы. Такие пресс-формы относительно дешевы.

Очевидно, что экономичность процесса литья под давлением реакционноспособных олигомеров определяется скоростью протекания реакции полимеризации. Иными словами, этот процесс не может конкурировать с литьем под давлением термопластов, но может быть сравним с формованием методом заливки. Отсюда видно, что не все полимеризующиеся системы следует перерабатывать литьем под давлением. Со времени промышленного освоения процесса, т. е. с начала 70-х годов, наиболее часто используют линейные или пространственно-сшитые полиуретаны — продукты взаимодействия двух- или трехатомных спиртов и ди- или триизоцианатов. Используют также наполненные волокнами полиэфиры. В дальнейшем, когда процесс литья под давлением будет лучше изучен и начнут чаще применять форполимеры, можно будет надеяться на более широкое использование сшивающихся полимеров. Пока эта проблема находится в начальной стадии своего развития.

Моделирование процесса литья под давлением полимеризующихся систем имеет два основных аспекта: а) анализ неизотермического и неустановившегося течения, сопровождающего химическую реакцию, в процессе заполнения формы и б) анализ процесса теплопередачи, сопровождающийся одновременным выделением тепла вследствие реакции полимеризации. Позже мы рассмотрим эти два вопроса на примере линейного полиуретана, перерабатываемого литьем под давлением с использованием длинной неглубокой прямоугольной формы с впуском, расположенным, как показано на рис. 14.4.

Заполнение формы реакционноспособной жидкостью

Рассмотрим очень длинную и очень широкую форму с малой глубиной, заполняемую при постоянной температуре смесью молекул состава АА и ВВ. Оба типа молекул бифункциональны, и их молекулярная масса равна M_0. Реакция полимеризации обратима, протекает по типу «голова к хвосту» в соответствии с идеализированной ступенчатой полимеризацией (поликонденсацией) без образования малых молекул [45]:

$$AA + BB \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} AA - BB\,[-\Delta H] \tag{14.2-1}$$

Приняв молекулярную массу полимера $(AA—BB)_x$ равной M_x, можно записать уравнение обратимой реакции поликонденсации в общем виде:

$$M_x + M_y \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} M_{x+y}\,[-\Delta H] \tag{14.2-2}$$

Уравнение (14.2-1) — это уравнение второго порядка относительно концентрации связей А—А или В—В и первого порядка относительно концентрации связей А—В. Скорости изменения концентраций C_A, C_B и C_{AB} выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k_f C_A C_B + k_r C_{AB} \\ \frac{dC_B}{dt} &= -k_f C_A C_B + k_r C_{AB} \\ \frac{dC_{AB}}{dt} &= k_f C_A C_B - k_r C_{AB} \end{aligned} \tag{14.2-3}$$

При этом

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_{AB}}{dt}$$

Следовательно, если $C_{A_0} = C_{B_0}$ и $C_{AB_0} = 0$, то

$$C_A = C_B;\quad C_{AB} = C_{A_0} - C_A \tag{14.2-4}$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_f C_A^2 + k_f [C_{A_0} - C_A] \tag{14.2-5}$$

Определив глубину превращения Ф как

$$C_A = C_{A_0}(1 - \Phi) \tag{14.2-6}$$

получим из выражения (14.2-5):

$$\frac{d\Phi}{dt} = k_f C_A\,(1 - \Phi)^2 - k_r \Phi \tag{14.2-7}$$

Для системы, в которой одновременно происходит и химическая реакция, и течение со скоростью $v_x = v_x(x, y, t)$, значение $d\Phi/dt = D\Phi/Dt$. Поэтому выражение (14.2-7) принимает вид:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + v_x \frac{\partial \Phi}{\partial x} = k_f C_{A_0}(1 - \Phi)^2 - k_r \Phi \tag{14.2-8}$$

Определим граничные и начальные условия:

$$\Phi(0, y, t) = 0;\quad \Phi(x, y, 0) = 0 \tag{14.2-9}$$

Для обеих констант скорости реакции температурная зависимость описывается уравнением Аррениуса:

$$k_f = k_{f_0} \exp\left(\frac{-E_{fr}}{RT}\right);\qquad k_r = k_{r_0} \exp\left(\frac{-E_{rr}}{RT}\right) \tag{14.2-10}$$

Значение энергии активации связаны с теплотой реакции следующим соотношением:

$$E_{rr} - E_{fr} = -\Delta H \qquad (14.2\text{-}11)$$

При определенном значении температуры (характеристическая температура) $k_f = k_r$. Для данной реакционной системы среднечисловая и среднемассовая молекулярная массы соответственно равны:

$$\overline{M}_n = \frac{M_0}{1-\Phi} \qquad (14.2\text{-}12) \qquad \overline{M}_w = M_0 \frac{1+\Phi}{1-\Phi} \qquad (14.2\text{-}13)$$

Чтобы рассчитать объемный расход при заполнении формы и теплопередачу при литье под давлением данной реакционной системы, необходимо определить момент количества движения в направлении x и составить уравнение энергетического баланса. В соответствии с данными Домине и Гогоса [47, 48] момент количества движения в направлении x при заполнении литьевой формы определится из выражения

$$\rho \frac{dv_x}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial \eta}{\partial y} \frac{\partial v_x}{\partial y} \qquad (14.2\text{-}14)$$

Граничные условия для уравнения (14.2-14) следующие:

$$\frac{\partial v_x}{\partial y}(x, 0, t) = 0; \quad v_x\left(x, \frac{H}{2}, t\right) = 0; \quad \frac{\partial \eta}{\partial y}(x, 0, t) = 0;$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial t}(0, y, t) = 0; \quad \frac{\partial P}{\partial x}(0, y, t) = 0 \qquad (14.2\text{-}15)$$

Вязкость расплава определится из уравнения Керри (6.5-8):

$$\eta = \eta_0/[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(1-n)/2} \qquad (14.2\text{-}16)$$

Здесь

$$\lambda = \lambda_0 \eta_0 (\overline{M}_w)^{0,75}/(\rho T) \qquad (14.2\text{-}17)$$

а λ_0 — коэффициент коррекции. Вязкость при нулевой скорости сдвига является функцией среднемассовой молекулярной массы:

$$\eta_0 = \alpha_i (\overline{M}_w)^{\beta_i} \exp \frac{\Delta E}{RT} \qquad (14.2\text{-}18)$$

Здесь α_i зависит от природы материала и

$$\Delta E = \delta_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\overline{M}_n}\right) \qquad (14.2\text{-}19)$$

Индекс $i = 1$ обозначает область, где нет зацеплений, а $i = 2$ — область, где есть зацепления.
При $i = 1$ [45]

$\overline{M}_w < M_e$ (молекулярная масса участка цепи между соседними зацеплениями);

$$\beta_1 = 1; \quad \delta_1 = \Delta E \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{M_0}\right); \quad \varepsilon_1 = M_0 \frac{M_e + M_0}{M_e - M_0} \ln \frac{\Delta E}{\Delta E_0} \qquad (14.2\text{-}20)$$

При $i = 2$

$$\overline{M}_w > M_e; \quad \beta_2 = 3{,}4; \quad \delta_2 = \Delta E; \quad \varepsilon_2 = 0 \qquad (14.2\text{-}21)$$

При постоянной плотности и теплопроводности материала уравнение энергии для процесса заполнения формы имеет вид:

$$\rho C_P \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x}\right) = k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y}\right)^2 + \frac{\partial \Phi}{\partial t}(-\Delta H) \qquad (14.2\text{-}22)$$

Граничные условия уравнения (14.2-22) следующие:

$$\frac{\partial T}{\partial y}(x, 0, t) = 0; \qquad \frac{\partial T}{\partial y}(x, H/2, t) = \frac{h}{k}[T(x, H/2, t) - T_w]$$

$$T(0, y, t) = T_0; \qquad \frac{\partial T}{\partial t} = (0, y, t) = 0 \qquad (14.2\text{-}23)$$

Здесь T_w — температура формы, а T_0 — температура расплава на входе в форму. Оба эти параметра не зависят от времени.

Из разд. 14.1 следует, что при моделировании процесса заполнения формы и при расчетах временной зависимости положения фронта потока и давления в форме можно пренебречь фонтанным течением на участке фронта. Однако при литье под давлением реакционноспособных олигомеров картина иная, поскольку с изменением молекулярной массы существенно меняется вязкость жидкости. А чтобы рассчитать молекулярную массу каждого элемента жидкости в каждый момент времени, нужно знать, на каком расстоянии от входа в форму этот элемент находится. Домине [47] использовал «демона Максвелла», с помощью которого рассчитывал перемещение материала из центральной области фронта в область, прилегающую к стенке формы, подобно тому как это происходит при фонтанном течении.

Уравнение баланса (14.2-8) можно привести к разностной форме, используя для производных по времени метод прямой прогонки, а для пространственных производных — метод обратной прогонки. То же самое справедливо и для уравнения энергии (14.2-22).

Результаты моделирования процесса литья под давлением реакционноспособных систем показывают, что при обычных скоростях реакций нельзя игнорировать химические процессы, протекающие во время заполнения формы. Иными словами, литье под давлением реакционноспособных олигомеров — это не просто заливка, поскольку заполнение формы сопровождается существенным изменением состояния материала, а также изменением температуры, как видно из рис. 14.15. И температура, и степень превращения увеличиваются с ростом расстояния от впуска в направлении течения. Это результат увеличения времени пребывания материала в форме. За счет фонтанного течения профили распределения температуры и степени превращения выполаживаются, поскольку часть материала из центральной области фронта потока откладывается на стенке.

При постоянном объеме вводимой в форму реакционной смеси увеличение времени заполнения формы приводит к увеличению степени завершенности химической реакции в процессе заполнения формы. Рис. 14.16 иллюстрирует этот вывод. Произведение $k_f \times t_{fill}$ в этом случае в 4 раза больше, чем в описанном выше (см рис. 14.15). При этом достигается 90 %-ная степень превращения

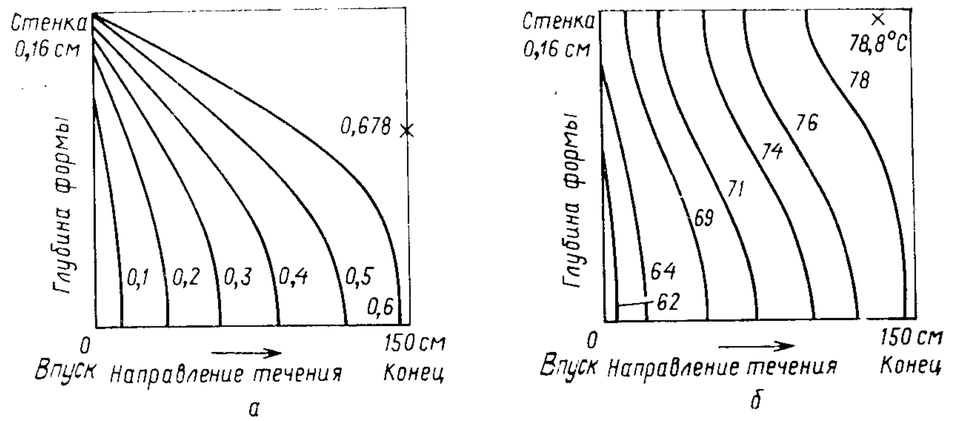


Рис. 14.15.. Результаты моделирования процесса литья под давлением реакционноспособного олигомера (линейная ступенчатая полимеризация); $T_0 = T_w = 60$ °С, $k_f = 0{,}51$/(мол·с), $t_{fill} = 2{,}4$ с:

а — изменение степени превращения в процессе заполнения формы; *б* — изменение температуры в процессе заполнения формы.

что приводит к образованию слишком толстого «реакционного слоя» при скорости 10 см/с (см. рис. 14.16, *б*). Кроме того, в средней части потока в направлении течения образуется «горб», что приводит к искажению профиля скоростей (ниппелеобразный профиль, характеризуемый очень высоким уровнем градиента скорости и высокоэластической деформации). По-видимому, для исследуемой реакционной системы существует верхний предел константы скорости реакции, определяемый предельно допустимым количеством тепла, выделяемого за счет химической реакции и за счет увеличения вязкости. Из этого затруднения можно выйти, либо увеличив теплопроводность реакционной системы (за счет введения в нее тепло-

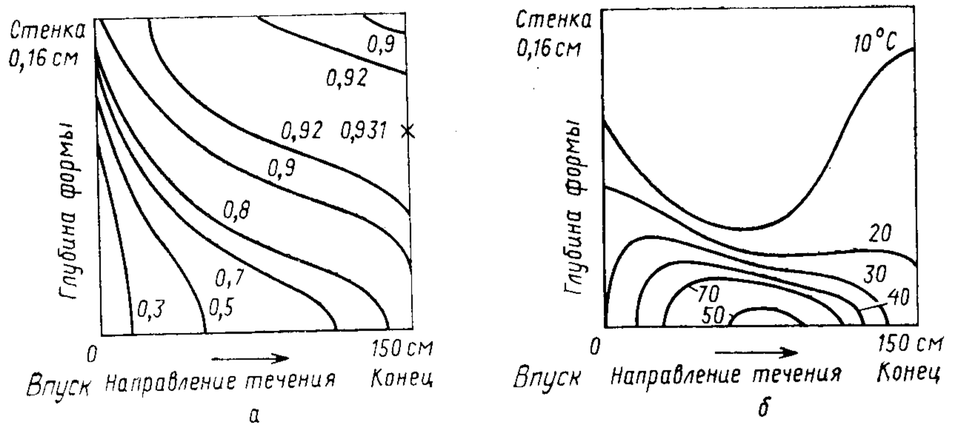


Рис. 14.16. Результаты моделирования процесса литья под давлением реакционноспособных олигомеров (линейная ступенчатая полимеризация); $T_0 = T_w = 60$ °С, $k_f = 1{,}01$/(мол·с), $t_{fill} = 4{,}8$ с:

а — изменение степени превращения в процессе заполнения формы; *б* — изменение температуры в процессе заполнения формы.

проводящих добавок), либо сделав систему более псевдопластичной (например, добавив растворимый эластомер).

Для лучшего понимания особенностей заполнения формы при литье под давлением реакционноспособных олигомеров необходимо исследовать влияние параметров процесса и свойств материала на скорость полимеризации. Этой цели посвящены работы Домине [47, 48]. В конце стадии заполнения формы распределение температур, определяемое только теплопередачей и протекающим химическим процессом, описывается следующими уравнениями:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = k_f C_{A_0} (1 - \Phi)^2 - k_r \Phi \qquad (14.2\text{-}24)$$

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} (-\Delta H) \qquad (14.2\text{-}25)$$

В этой системе уравнений учитывается теплопроводность в продольном направлении, тогда как в уравнении (14.2-22) этой величиной пренебрегли, полагая ее слишком малой по сравнению с локальным теплопереносом в продольном направлении. Оба приведенные выше уравнения справедливы при значениях $t \geqslant t_{fill}$. Температурные условия на границе адиабатической поверхности материала имеют следующий вид:

$$\frac{\partial T}{\partial x}(0, y, t) = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial x}(l, y, t) = -\frac{h}{k}[T(l, y, t) - T_w] \qquad (14.2\text{-}26)$$

$$\frac{\partial T}{\partial y}(x, H/2, t) = -\frac{h}{k}\left[T(x, H/2, t) - T_w\right]; \quad \frac{\partial T}{\partial y}(x, 0, t) = 0$$

Поскольку уравнение энергетического баланса включает вторые производные по x и по y, то использован прямой вариационный метод расчета, предложенный Писманом [49]. Для решения уравнения (14.2-25) этим методом нужно определить температуру при трех значениях времени и решать уравнение дважды — для каждого направления отдельно.

По окончании заполнения формы реакция отверждения продолжается. Продолжается и теплопередача до тех пор, пока среднее значение модуля упругости (по сечению изделия) не достигнет достаточно высокого уровня в каждой точке изделия, иначе при раскрытии формы изделие может оказаться деформированным. Модуль упругости при растяжении зависит от среднечисленной молекулярной массы [47]. Разработанный метод расчета позволяет определить так называемое время удвоения молекулярной массы. Для случая, представленного на рис. 14.15, время удвоения составляет 62,4 с, на рис. 14.16 — 12 с. Малое время удвоения молекулярной массы в последнем случае является следствием образования глубокого реакционного слоя.

Приведенный выше анализ необходим для оценки относительного влияния каждого из параметров процесса литья под давлением реакционноспособных систем: химических превращений, технологических параметров процесса переработки и реологических свойств системы.

Литье под давлением пенопластов

При литье под давлением пористых термопластов (в принципе этот процесс является разновидностью литья под давлением реакционноспособных систем) в находящийся в пластикаторе расплав полимера вводится газ [50] или перед переработкой гранулы или порошок полимера смешивают с порообразующим компонентом (обычно в виде тонкодисперсного порошка) [51]. В любом случае после попадания расплава в полость формы растворенный газ может выделиться из расплава, поскольку давление в форме, особенно на участке развития фронта, невелико. При этом образуется изделие с очень плотной поверхностной «коркой» и пористой сердцевиной, плотность которой составляет 20—50 % от плотности сплошного полимера. Благодаря образованию корки (затвердевший пристенный слой, как показано на рис. 14.9) на поверхности литьевого изделия образуется лишь незначительное число пор. Однако полного отсутствия пор достичь невозможно из-за низких давлений, характерных для фонтанного течения. Типичное распределение плотности в пористом литьевом изделии следующее: около одной четверти полутолщины изделия составляет твердая поверхностная корка; затем в направлении к середине плотность быстро уменьшается и достигает постоянного низкого значения в сердцевине изделия.

Все это подтверждает высказанную ранее мысль, что такой метод переработки подобен литью под давлением реакционноспособных олигомеров, поскольку с процессом заполнения формы здесь конкурируют физико-химические процессы. Но газовыделение в отличие от реакции полимеризации может начаться задолго до того, как расплав достигнет полости формы. В связи с этим представляет интерес исследование химических процессов, протекающих на стадиях плавления, накопления расплава и впрыска (т. е. внутри литьевой машины). Этому вопросу посвящено обширное исследование, проведенное Троне и Гриски [52, 53]. Ниже приводится краткое изложение их работ.

Газовыделение из порообразователей обычно описывается кинетическим уравнением первого порядка (например, в случае использования азодикарбонамида). Поскольку кинетические константы зависят от температуры, то количество выделившегося газа зависит от полной термической предыстории частиц. С другой стороны, при высоких давлениях выделившийся газ может раствориться в расплаве. Даррил и Гриски [54] установили, что при относительно низких концентрациях газа для некоторых пар расплав—газ применим закон Генри. Константа закона Генри экспоненциально возрастает с температурой.

При понижении давления из растворенного в расплаве газа образуются пузыри. Скорость роста этих пузырей, естественно, зависит от растворимости газа в расплаве, его способности диффундировать и от давления. Это сложный и малоизученный процесс. Гент и Томкинс [55], а также Стрит [56, 57] исследовали этот вопрос на примере эластомеров. В работе Прудхомма и Бёрда [58] рассмотрен

процесс распространения пузырей газа в расплаве полимера и показано, что скорость роста газового пузыря существенно зависит от дилатантной вязкости. Экспериментально установлено [57], что росту пузыря предшествует значительный инкубационный период, уменьшающийся при увеличении размера исходного пузыря. На практике размеры исходных пузырей можно регулировать, добавляя к полимеру 1—5 % зародышеобразователей, например минеральных волокон.

Отсюда следует, что на конечные размеры пор и распределение их по размерам большое влияние оказывает способ диспергирующего смешения порошкообразных поро- и зародышеобразователей с твердыми частицами полимера, а также диспергирование и распределительное смешение компонентов в расплаве. Тщательное диспергирование поро- и зародышеобразователей приводит к уменьшению шероховатости поверхности; размеры зародышей невелики, и инкубационный период большой, поэтому образующаяся за счет фонтанного течения поверхность имеет более мелкие поры.

Из сказанного также следует, что чем дальше от впуска, тем пористее поверхность и тоньше твердый поверхностный слой. В процессе, запатентованном фирмой «Фаррел», заполнение формы происходит очень быстро и при высоком давлении (во избежание бурного газовыделения), поэтому форма остается незаполненной очень короткое время, а следовательно, и перепад давления, инициирующий порообразование, сохраняется недолго. Этим способом улучшают качество поверхности литьевых изделий.

Для описанного процесса еще не создана обобщенная модель, учитывающая перенос массы, момента количества движения и тепла. Но моделирование этого процесса возможно. Эта задача подобна моделированию литья под давлением реакционноспособных систем, но осложняется необходимостью учета концентрационной зависимости газопереноса, а также термодинамических свойств материала. Следует учесть также явления переноса, происходящие внутри литьевой машины.

14.3. Прессование

При прессовании термопластов и олигомеров реактопластов материал в виде таблеток обычно предварительно нагревают, а затем помещают в полость нагретой пресс-формы. Пресс-форму закрывают, и на таблетку-заготовку действует давление, прижимающее ее к стенкам полости пресс-формы. При этом материал прогревается до температуры прессования и, растекаясь, заполняет полость пресс-формы. Находясь под давлением, олигомер подвергается окончательной полимеризации (сшиванию). После этого форму открывают, изделие извлекают и начинают новый цикл прессования.

Для термопластов этот вид формования применяют редко (диски из ПВХ для звукозаписи). Чаще всего прессуют эластомеры и реактопласты. С помощью этого метода формования очень экономно расходуется материал (нет отходов в виде литников и грата) и можно

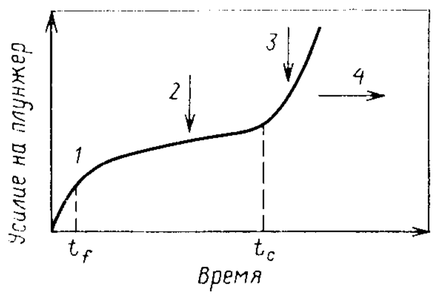


Рис. 14.17. Изменение усилия на плунжер, движущийся с постоянной скоростью, в процессе прессования. Различные стадии цикла прессования:
1 — нагрев; *2* — течение; *3* — сжатие; *4* — отверждение.

получать изделия больших размеров. Однако трудно соблюсти требуемые допуски на размеры, поскольку конечные размеры прессованного изделия, т. е. степень возможного закрытия пресс-формы, зависят от точности массы заготовки. Кроме того, сам по себе процесс прессования — непростая операция, если изделие имеет сложную форму с глубокими поднутрениями.

На рис. 14.17 показаны различные стадии цикла прессования. Усилие на плунжер, перемещающийся с постоянной скоростью и обеспечивающий смыкание пресс-формы, не остается постоянным на протяжении цикла прессования. На первой стадии, когда заготовка материала сжимается и нагревается ($t \leqslant t_f$), усилие быстро увеличивается. В момент времени t_f полимер почти полностью расплавлен и под влиянием давления растекается и заполняет полость пресс-формы. При t_c производят поджатие (подпрессовку) полимерного расплава для компенсации объемной усадки, вызванной реакцией полимеризации. В этот момент заполнение пресс-формы заканчивается. После t_c происходит химическая реакция в блоке полимера. Ниже мы подробнее остановимся на каждой стадии прессования.

На первой стадии цикла прессования, когда происходит разогрев заготовки, основную проблему представляет теплопередача и пластическая (или высокоэластическая) деформация прессуемого материала. Сделаем следующие допущения: теплофизические свойства материала остаются постоянными; конвективным теплопереносом и диссипативным нагревом, связанными с течением вследствие существования составляющей v_r, можно пренебречь по сравнению с теплопроводностью в радиальном направлении. Рассматривая прессование в форме, показанной на рис. 14.18, запишем для процесса теплопередачи следующее уравнение (являющееся разновидностью уравнения энергетического баланса):

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z} \qquad (14.3\text{-}1)$$

Температура заготовки в начале процесса постоянна, а граничные условия имеют вид:

$$\frac{\partial T}{\partial z}(0,\ t) = 0$$

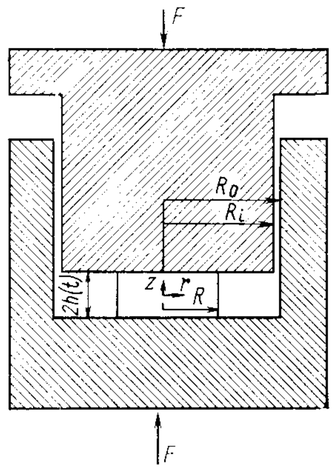


Рис. 14.18. Конструкция, используемая для моделирования прессования полимера в глубокой цилиндрической пресс-форме.

$$\frac{\partial T}{\partial z}[h(t),\ t] = -U\{T[h(t),\ t] - T_w\} \qquad (14.3\text{-}2)$$

где U — отношение коэффициента теплоотдачи к коэффициенту температуропроводности.

Поскольку плунжер перемещается, то

$$h(t) = h_0 - \dot{h}t \qquad (14.3\text{-}3)$$

Приведенное выше уравнение теплопередачи можно решить тем же способом, какой использован в разд. 9.4 для определения вида функции $T(z, t)$. В принципе, если известно распределение температуры в заготовке в любой момент времени до t_f, можно рассчитать величину необходимого усилия для перемещения плунжера. Заготовку можно рассматривать как твердое тело с модулем сжатия, зависящим от температуры. Прилипание к стенкам формующей полости отсутствует. В любой момент времени $t < t_f$ каждый слой заготовки деформируется таким образом, что а) усилие, приходящееся на каждый слой материала толщиной Δz, одинаково (и равно неизвестной величине) и б) суммарная деформация сжатия всех слоев равна деформации, созданной движением плунжера.

Если заготовка представляет собой сжимаемую с постоянной скоростью жидкость с вязкостью, зависящей от температуры, то величину усилия сжатия можно оценить другим способом, описанным в разд. 10.9. При этом можно пользоваться средним значением температуры и считать, что каждый слой материала деформируется с такой скоростью, что: а) усилие сжатия каждого слоя не зависит от z и б) сумма всех скоростей деформации равна скорости перемещения плунжера $\dot{h}$.

Положив $T(z, t_f) = T_w$, перейдем к рассмотрению поведения расплава в интервале времени $t_f \leqslant t \leqslant t_c$. Обратимся снова к рис. 14.18. До тех пор, пока радиус заготовки меньше R_0, процесс прессования можно рассматривать как изотермическое радиальное течение несжимаемой жидкости между двумя дисками, приближающимися друг к другу с постоянной скоростью $\dot{h}$ (см. разд. 10.9). Суммируя результаты, описывающие распределение скоростей, давлений и усилия на плунжер, сжимающий изотермическую степенную жидкость с постоянной низкой или средней скоростью сжатия, получим:

$$v_r(z,\ r,\ t) = \frac{h^{1+s}}{1+s}\left(-\frac{1}{m}\frac{\partial P}{\partial r}\right)^s \left[1 - \left(\frac{z}{h}\right)^{1+s}\right] \qquad (14.3\text{-}4)$$

Распределение давлений можно рассчитать из выражения

$$P = P_a + \frac{m(2+s)^n}{2^n(n+1)} \frac{(-\dot{h})R^{n+1}}{h^{2n+1}} \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{n+1}\right] \qquad (14.3\text{-}5)$$

Это выражение позволяет определить действующее на плунжер усилие:

$$F_N = \frac{m\pi(2+s)^n(-\dot{h})^n R^{n+3}}{2^n(n+3)h^{2n+1}} \qquad (14.3\text{-}6)$$

Поскольку жидкость несжимаема, нереакционноспособна на этой стадии прессования и объем ее постоянен, то

$$h(t)\,R^2(t) = C_1 \tag{14.3-7}$$

Следовательно, уравнение Скотта (14.3-6) принимает вид:

$$F_N = \frac{m\pi\,(2+s)^n}{2^n\,(n+3)}\,\frac{(-\dot{h})^n}{C_1^{2n+1}}\,R^{s\,(n+1)} \tag{14.3-8}$$

Когда в процессе прессования радиус заготовки достигает величины R_0 (рис. 14.18), материал выдавливается в кольцевой зазор R_0—R_i. При постоянной скорости сжатия скорость течения расплава в кольцевом зазоре равна:

$$-\pi R_i^2 \dot{h}(t) = \pi\left(R_0^2 - R_i^2\right)\dot{l} \tag{14.3-9}$$

Если заполняемое расплавом пространство в кольцевом зазоре невелико ($\Delta R \ll \overline{R}$), то выражение (14.3-9) принимает вид:

$$\dot{l} = \dot{h}\,\frac{\overline{R}}{2\,\Delta R} \tag{14.3-10}$$

При развитии течения в кльцевом зазоре на плунжер начинает действовать дополнительное усилие. Когда r становится равным R_i, давление должно превышать атмосферное на величину, требуемую для поддержания течения в зазоре. Чтобы рассчитать это давление, воспользуемся выражением, определяющим объемный расход в кольцевом зазоре:

$$Q = \pi\left(R_0^2 - R_i^2\right)\bar{l} \tag{14.3-11}$$

Для узких зазоров ($\Delta R \ll \overline{R}$) скорость перемещения плунжера $\dot{h}$ очень мала по сравнению с $\dot{l}$ [согласно выражению (14.13-10)]. Поэтому можно считать, что течение в зазоре происходит только под действием давления и что на него не накладывается вынужденный поток. Тогда выражение (14.3-11) можно записать так:

$$Q = 2\pi\overline{R}\,\Delta R\dot{l} \tag{14.3-12}$$

Фредериксон и Бёрд [59] предложили следующее соотношение между Q и ΔP для случая изотермического течения несжимаемой степенной жидкости в кольцевом зазоре под действием давления:

$$Q = \frac{\pi R_0^3}{s+2}\left(\frac{R_0\,\Delta P}{2ml}\right)^s (1-k)^{s+2}\,F_1(n,\,k) \tag{14.3-13}$$

где $1/\beta = k = R_i/R_0$.

На рис. 13.21 приведены кривые $F(n, k)$. Для узких кольцевых зазоров выражение (14.3-13) преобразуется к виду (см. табл. 13.3):

$$Q = \frac{\pi R_0^3}{s+2}\left(\frac{R_0\,\Delta P}{2ml}\right)^s (1-k)^{s+2} \tag{14.3-14}$$

Поэтому, чтобы рассчитать дополнительное давление при $r = R_i$, для широкого кольцевого зазора используют выражения (14.3-11)

и (14.3-13), а для узкого зазора — выражения (14.3-12) и (14.3-14). В последнем случае получим:

$$P(R) - P_{\text{атм}} = \frac{2ml}{R_0^{3n+1}}\,\frac{[2\,(s+2)\,\overline{R}\,\Delta\dot{R}l]^n}{(1-k)^{1+2n}} \tag{14.3-15}$$

Умножив эту величину на площадь плунжера πR^2 и прибавив произведение к правой части выражения (14.3-6), получим усилие, действующее на плунжер при течении в кольцевом зазоре чашеобразной формующей полости.

Выражения подобного типа можно установить для всего диапазона времен $t_f < t < t_c$ при прессовании в пресс-формах других профилей, используя при необходимости квазистатическую аппроксимацию и смазочное приближение (уравнение Рейнольдса).

Используя принципы моделирования, разработанные для литья под давлением реакционноспособных олигомеров, можно с помощью выражений (14.2-24) и (14.2-25) описать стадию полимеризации при прессовании. Разумеется, выражение (14.2-24) применимо лишь для линейной и обратимой ступенчатой полимеризации. Кроме того, мы сделали допущение, что в начале реакции полимеризации температурное поле в материале однородно. Поэтому выражение (14.2-25) учитывает теплопередачу только в направлении нормали к боковой поверхности изделия. Бройер и Макоска [60] предложили числовое решение задачи теплопередачи для более распространенного варианта прессования — прессования реактопластов, сопровождающегося образованием сетчатого полимера.

Для неглубокой прямоугольной пресс-формы с температурой стенки T_w и полутолщиной h при постоянных значениях теплофизических параметров материала и при условии соответствия реакции полимеризации кинетическим уравнениям n-го порядка получим:

$$-\frac{dC_A^*}{dt^*} = k^* C_A^{*n} \exp\left(B\,\frac{\Delta T'_{ad} T^*}{\Delta T'_{ad} T^* + 1}\right) \tag{14.3-16}$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial t^*} = \frac{\partial^2 T^*}{\partial y^{*2}} + k^* C_A^{*n} \exp\left(B\,\frac{\Delta T'_{ad} T^*}{\Delta T'_{ad} T^* + 1}\right) \tag{14.3-17}$$

где $C_A^* = C_A/C_{A_0}$; $t^* = \alpha t/h^2$; $y^* = y/h$; h — полутолщина полимерной пластины; $k^* = C_{A_0}^{n-1} h^2 A e^{-B}/\alpha$; $B = E/(RT_0)$; E — энергия активации реакции полимеризации; A — частотный фактор; $T^* = (T - T_0)/(T_{ad} - T_0)$; $\Delta T'_{ad}$ — адиабатическое повышение температуры, равное:

$$\Delta T'_{ad} = \frac{T_{ad} - T_0}{T_0} = \frac{\Delta H C_{A_0}}{\rho C_p T_0}$$

(Здесь ΔH — теплота реакции; C_{A_0} — концентрация функциональных групп А в ступенчатой реакции полимеризации трифункциональная группа—бифункциональная группа $A_3 + B_2 \rightarrow$ сетчатый полимер.)

Систему уравнений (14.3-16) и (14.3-17) можно решить с помощью метода Кранка—Никольсона для адиабатического или изотермического течений или для случая течения в пристенном слое.

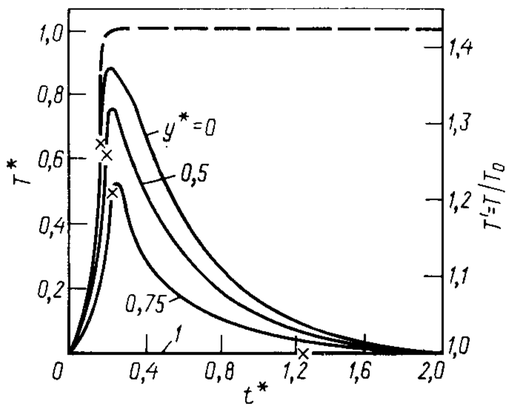


Рис. 14.19. Распределение температуры в полиуретановой пластине в процессе реакции отверждения; моделирование изотермической стенки. Пунктирной линией обозначено адиабатическое повышение температуры; значком × обозначены точки гелеобразования: $k^* = 1$, $n = 1$, $\Delta T_{ad} = 0{,}423$, $B = 18{,}7$, $\Phi_{gel} = 0{,}707$.

Лифшиц, Макоско и Мусатти [61] определили термомеханические характеристики и параметры реакции при температуре 45 °С для системы полиэфир на основе триола — разветвленный 1,6-гексаметилендиизоцианат с использованием дибутилолова в качестве катализатора. На рис. 14.19 представлены варианты распределения температуры для случая изотермической стенки пресс-формы. Из-за большой теплоты реакции отверждения полиуретана и низкой теплопроводности системы в центре пластины происходит почти адиабатическое повышение температуры. С увеличением k^* вершины кривых примыкают к адиабатическому профилю температуры еще теснее.

При эквимольном соотношении компонентов системы полиэфир на основе триола—гексаметилендиизоцианат—полиуретан степень превращения Φ связана со среднемассовой молекулярной массой соотношением [62]:

$$\overline{M}_w = \frac{\frac{2}{3}(1+\Phi^2)\,M_{A_3}^2 + (1+2\Phi^2)\,M_{B_2}^2 + 4\Phi M_{A_3} M_{B_2}}{\left(\frac{2}{3}M_{A_3} + M_{B_2}\right)(1-2\Phi^2)} \qquad (14.3\text{-}18)$$

При $\Phi = (1/2)^{1/2}$ наступает «гелеобразование», при котором $\overline{M}_w$ становится бесконечно большой величиной.

Поддерживая более высокую температуру стенок пресс-формы, можно добиться равномерной глубины превращения, если при этом не происходит чрезмерная интенсификация реакции в поверхностных слоях, что может препятствовать заполнению формы и уплотнению материала. Для правильного определения длительности цикла прессования или, если необходимо, времени и температуры на стадии отверждения важно оценить влияние толщины изделия и времени протекания реакции на распределение температуры, глубину превращения и молекулярную массу полимера.

14.4. Заливка

Заливка — это метод формования, который уже в течение нескольких столетий применяют для переработки металлов. Этот процесс также очень давно использовали для формования полимерных изделий. Метод состоит в том, что жидкий форполимер заливают в форму, в которой происходит его полимеризация с образованием более длинных линейных или разветвленных молекул. Жидкость заполняет форму под действием собственного веса. Поэтому начальная вязкость системы должна быть небольшой. После того как в формующей полости закончится химическая реакция, полимерное изделие извлекается из формы. Таким образом, не применяя дорогостоящих форм, с помощью экономичного метода заливки можно изготовить крупные изделия большого поперечного сечения.

Этот метод, однако, малопроизводителен, и им можно изготавливать изделия лишь относительно простой формы. Из термопластов чаще всего используют полиметилметакрилат для формования плоских листов. Технология изготовления листов проста: вязким раствором форполимера полностью заполняют пространство, образованное между гладко отполированной металлической плитой и большим гибким вкладышем — «оконной рамой». Сверху на раму помещают другую металлическую плиту, верхняя часть которой служит дном другой формующей полости. Так образуется вертикальная батарея заливочных форм. При использовании гибкого вкладыша размер формы уменьшается, следуя за объемной усадкой полимера, сопровождающей процесс полимеризации. Таким способом предотвращается образование пустот в изделии. Если не обеспечить возможности сокращения одной из поверхностей, то образование пустот может стать основной проблемой, осложняющей формование полимеров заливкой.

Обычно поверхность материала, сообщающаяся с атмосферой, полимеризуется медленно и остается поэтому гибкой (подвижной), что предотвращает возникновение разрежений в блоке материала, которые могли бы привести к образованию пустот. По окончании формования деформированную верхнюю часть изделия подвергают механической обработке. Этот недостаток формования заливкой является следствием того, что формование происходит при атмосферном давлении в отличие от метода прессования, при котором реакционная система в процессе полимеризации находится под избыточным давлением.

Для бесконечно длинной (в направлении z) формы толщиной H и шириной W процесс формования заливкой может быть описан следующей системой уравнений баланса:

$$\frac{-\partial C_A}{\partial t} = k_f C_A^n \qquad (14.4\text{-}1)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} - \frac{\partial C_A}{\partial t}(-\Delta H) \qquad (14.4\text{-}2)$$

где $C_A = C_A(x, y, t)$.

Граничные и начальные условия для $T(x, y, t)$ следующие:

$$\frac{\partial T}{\partial x}(0, y, t) = 0; \qquad \frac{\partial T}{\partial y}(x, 0, t) = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial x}(W/2,\ y,\ t) = -\frac{h}{k}[T(W/2,\ y,\ t) - T_w]$$
$$\frac{\partial T}{\partial y}(x,\ H/2,\ t) = \frac{h}{k}[T(x,\ H/2,\ t) - T_w] \qquad (14.4\text{-}3)$$
$$T(x,\ y,\ 0) = T_0$$

Уравнение (14.4-2) описывает теплопередачу в двух направлениях, поскольку методом заливки обычно изготавливают толстые изделия. Если кинетика реакции и термодинамика процесса определены, то уравнения (14.4-1)—(14.4-3) позволяют рассчитать глубину превращения и распределение температуры в любой момент времени в процессе реакции. Таким образом, можно оценить время формования, необходимое для получения изделия с заданными свойствами. Как уже упоминалось в предыдущем разделе, глубина превращения коррелирует со средней молекулярной массой, что позволяет, используя результаты определения температурного поля, оценить свойства готового изделия, например его модуль упругости при растяжении и твердость [47].

Из короткого обсуждения, приведенного выше, ясно, что заливка — это разновидность переработки форполимеров литьем под давлением или прессованием. Поэтому для описания заливки можно пользоваться теми же зависимостями, которые описывают стадию полимеризации форполимера после заполнения пресс-формы при литье под давлением или прессовании.

Задачи

14.1. Заполнение распределительного канала литьевой формы при постоянном объемном расходе. Как упоминалось в разд. 14.1, распределитель (или даже всю систему распределитель—формующая полость) можно заполнить расплавом при постоянном значении объемного расхода, если сопротивление течению в канале распределителя не слишком велико или если достаточно велико давление впрыска. Используя значения вязкости и размеры распределителя, приведенные в Примере 14.1, рассчитайте давление впрыска, требуемое для заполнения всего распределителя при постоянном объемном расходе $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ м^3/с.

14.2. Заполнение канала распределителя некруглого сечения. Рассмотрите заполнение распределителя, поперечное сечение которого образовано тремя прямыми сторонами и полуокружностью. Заполнение происходит при постоянном давлении впрыска 20 МПа. Поперечное сечение канала распределителя имеет размеры (см. рис. 13.21) $d/B = 0{,}8$ и $B = 5$ мм, а его длина равна 250 мм.

Приняв, что вязкость расплава не зависит от скорости сдвига и равна $6 \cdot 10^3$ Па·с, и предположив псевдопластическое состояние расплава, рассчитайте $Q(t)$ и $Z(t)$. Используйте данные, приведенные в разд. 13.7 и на рис. 13.31.

Можно ли использовать понятие «эквивалентная ньютоновская вязкость» по отношению к псевдопластичным полимерным расплавам?

14.3. Относительный перепад давления на участках распределителя и впуска при литье под давлением. Рассмотрите кривые изменения давления и места расположения датчиков давления, представленные на рис. 14.2. Предположив, что процесс заполнения изотермический, пренебрегая поворотами распределительного канала и удаленностью датчика P_3 от впуска, рассчитайте падение давления на участке распределителя ($P_1 - P_2$) и на участке впуска ($P_2 - P_3$) за время 0,7 с. Расстояние между датчиками P_1 и P_2 равно 20,3 см, ширина канала распределителя 0,99 см, а его глубина 0,8 см. Впуск имеет следующие размеры: ширина — 0,63 см, длина — 0,16 см, глубина — 0,23 см. Использовался расплав полистирола со следующими реологическими характеристиками: $\ln \eta = A_0 + A_1 \ln \dot{\gamma} + A_{11} (\ln \dot{\gamma})^2 + A_2 T + A_{22} T^2 +$

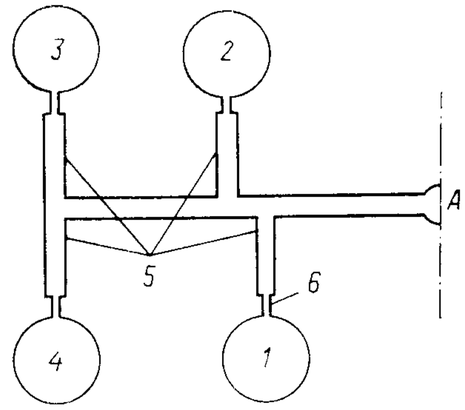


Рис. 14.20. Конструкция распределительной литниковой системы в многогнездной литьевой форме (параметры ответвлений — R_b, L_b, параметры впусков — R_g, L_g): *1—4* — гнезда пресс-формы; *5* — ответвления распределителя; *6* — впуск.

$+ A_{12} T \ln \dot{\gamma}$. Здесь $\dot{\gamma}$ выражается в с$^{-1}$, T — в °F, а η — в МПа. Коэффициенты равны: $A_0 = 21{,}5086$, $A_1 = -0{,}77403$, $A_{11} = -2{,}2504$, $A_2 = -8{,}0505 \cdot 10^{-2}$, $A_{22} = 1{,}2442 \times 10^{-4}$, $A_{12} = 1{,}7961 \cdot 10^{-3}$. Сравните полученные результаты с показаниями датчиков $P_1 - P_2$ и $P_2 - P_3$, приведенными на рис. 14.2. Используйте данные рис. 13.31, где приведены значения эквивалентной ньютоновской вязкости. Нужно ли учитывать падение давления на входе в форму?

14.4. Подпитка при литье под давлением. Используя данные, приведенные на рис. 14.2, оцените скорость течения при подпитке по перепаду давления $P_1 - P_2$ или $P_2 - P_3$, полагая, что за период времени $1{,}5 < t < 3$ с в местах расположения датчиков давления P_1, P_2 и P_3 не произошло образования пристенного слоя затвердевшего полимера. Размеры распределителя и впуска те же, что и в Задаче 14.3. Можно считать, что при таких малых объемных расходах расплав ведет себя как ньютоновская жидкость с вязкостью, рассчитанной по реологическим данным, приведенным в Задаче 14.3. Сравните полученный результат с расчетом соответствующего термического сжатия расплава в форме за время 1 с. Коэффициент термического расширения расплава полистирола равен $6 \cdot 10^{-4}$ К$^{-1}$, температура расплава на входе в форму 202 °С, а температура формы 24 °С.

14.5. Конструкция распределительной литниковой системы в многогнездной литьевой форме. Многогнездная форма должна иметь распределительную литниковую систему с центральным впуском, которая обеспечивает симметричное (по возможности) заполнение гнезд, что исключает чрезмерное повышение давления в одной из частей формы и вытекание расплава через неплотности формы. Кроме того, чтобы изделия, отлитые в разных гнездах формы, были однородны по свойствам, желательно обеспечить одновременное начало и окончание процесса заполнения во всех гнездах. Рассмотрите распределительную литниковую систему, показанную на рис. 14.20 (изображена только половина системы), предполагая, что давление впрыска в точке A постоянно и что течение изотермическое.

1. Разработайте конструкцию ответвлений канала распределителя к каждому из четырех гнезд формы, обеспечивающую одновременное заполнение гнезд; все впуски одинаковы.

2. Разработайте конструкцию впусков, обеспечивающих одновременное заполнение всех гнезд формы; все ответвления распределителя одинаковы. Считайте, что полимерный расплав ведет себя как ньютоновская жидкость.

Как бы Вы решили задачи 1 или 2 для псевдопластичного расплава?

14.6. «Область переработки» при литье под давлением. Рассмотрите влияние свойств полимера, таких, как T_g, T_m, $m(T)$, n, k, $m(P)$ и $T_m(P)$, а также стойкость к термической деструкции (см. рис. 9.1) на каждую из кривых, ограничивающих «область переработки» на рис. 14.3.

Приложите высказанные выше соображения к трем полимерам: ПВХ, полиамиду и ПЭВП, свойства которых приведены в Приложении. Для моделирования вытекания расплава через неплотности формы рассмотрите течение в зазоре между параллельными пластинами при высоте зазора 0,001 см и максимально допустимой глубине затекания 0,05 см за время 1 с.

14.7. Заполнение формы при изотермическом режиме. Как установлено в разд. 14.1 (обобщенная картина течения), сделав допущение, что заполнение формы — это изотермический процесс, можно достаточно точно оценить скорость заполнения. Этот вывод иллюстрирует рис. 14.4, показывающий, что расчетные положения

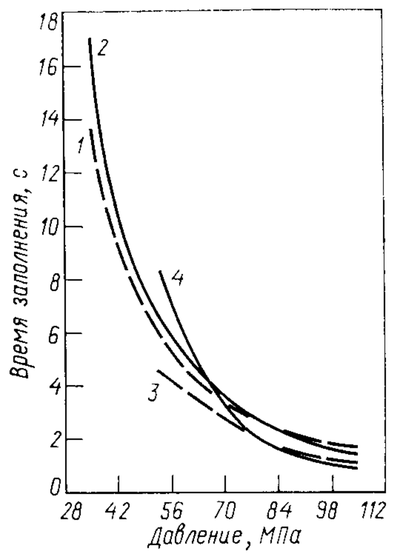


Рис. 14.21. Зависимость времени заполнения полости формы от давления при литье под давлением поливинилхлорида. Сплошные линии — неизотермический режим заполнения, $T_m = 202$ °С, $T_0 = 30$ °С, $R = 9$ см. Пунктирные линии — изотермический режим заполнения, $T_m = T_0 = T = 202$ °С. Кривые *1* и *2* относятся к пресс-форме глубиной $H = 0{,}635$ см, кривые *3* и *4* — к пресс-форме глубиной $H = 0{,}3175$ см.

фронта потока хорошо совпадают с экспериментально наблюдаемыми *. Чтобы проверить целесообразность такого допущения, Гогос ** сравнивал расчетные значения времени заполнения двух различных форм при изотермическом и неизотермическом режимах течения (рис. 14.21).

Представьте результаты, приведенные на рис. 14.21, в виде уравнения баланса между количеством выделившегося тепла и тепловыми потерями в процессе заполнения формы.

Как выглядят изотермический и неизотермический профили скоростей и какие физические условия им соответствуют? Какой можно сделать вывод из этих условий о температурном поле?

Каковы будут результаты для ПЭНП?

14.8. Допущение о постоянстве толщины пристенного слоя затвердевшего полимера. Берри ***, изучавший литье под давлением образцов с большой площадью поверхности, установил, что течение расплава при заполнении формы можно рассматривать как изотермическое течение в зазоре между двумя пластинами. При этом величина зазора не равна фактическому значению расстояния между пластинами h, а равна $h - 2\Delta x$, где Δx — толщина затвердевшего слоя. Правомерность этого предположения подтверждается тем, что жесткий поверхностный слой литьевых образцов из пропластов имеет малую толщину. Эмпирическая оценка толщины застывшего слоя приводит к соотношению $\Delta x \sim \tau^{1/3}$, где $\tau = Ah/Q$. Здесь A — площадь растекания расплава при заполнении формы, а Q — объемная скорость заполнения. При расчете теплопередачи используют соотношение $\Delta x \sim \tau^{1/2}$. Докажите последнее соотношение.

14.9. Сэндвич-литье. Способ формования полимеров, называемый сэндвич-литьем, предусматривает использование двух литьевых машин для заполнения одной формы. Первая машина заполняет расплавом часть формы (обычно 1/10—1/5 часть), и сразу вслед за этим вторая литьевая машина впрыскивает расплав, содержащий порообразователь. При этом первый расплав образует поверхностный слой, покрывающий всю форму. Объясните механизм течения (выделив отдельные стадии процесса), позволяющий осуществить такой способ формования. (Подобный способ формования был использован для литья под давлением изделий, у которых поверхностный слой состоит из «свежего» полимера, а сердцевина — из вторичного сырья [4*].)

14.10. Неизотермическое течение при прессовании. В разд. 14.3. мы сделали допущение, что сжатие расплава, происходящее при его прессовании в интервале времени $t < t_f$, приводит к изотермическому течению. Другое, противоположное по смыслу допущение состоит в том, что при t_f температурное поле в материале неоднородно. И это поле, являясь функцией безразмерной переменной $z^* = z/h$, остается постоянным на протяжении периода течения расплава при прессовании (этот период очень короткий).

Считая, что скорость сжатия расплава $\dot{h}$ постоянна, решите задачу неизотермического течения при сжатии между двумя параллельными дисками (получите модифицированное уравнение Скотта).

Можно ли установить, является ли течение изотермическим, располагая результатами измерения усилия прессования при постоянной скорости сжатия и пользуясь уравнением Скотта (14.3-8)?

Как учесть в решении поставленной задачи полимеризацию, сопровождающую течение полимера при его прессовании?

* *W. L. Krueger and Z. Tadmor.* «Injection Molding Into Rectangular Cavity Containing Inserts», Society of Plastics Engineers, 36th Annual Technical Conference, Washington, D. C., 1978, p. 87.

** *P. C. Wu, C. F. Huang, and C. G. Gogos*, «Simulation of the Mold Filling Process», Polym. Eng. Sci., **14**, 223 (1974).

*** *J. T. Barrie*, Soc. Plast. Eng. J., **27** (8), 64 (1971): «An Application of Rheologi to the Injection Molding of Large—Area Articles». Plast. Polym. (February) 47—51 (1970).

4* *G. Williams and H. A. Lord.* «Mold Filling Studies for the Injection Molding of Thermoplastics», Polym. Eng. Sci., **15**, 553 (1975).

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. C. Donovan, D. E. Thomas, and L. D. Leversen*, «An Experimental Study of Plasticating in a Reciprocating-Screw Injection Molding Machine», Polym. Eng. Sci., **11**, 353 (1971).
2. *S. D. Lipshitz, R. Lavie, and Z. Tadmor*, «A Melting Model for Reciprocating Screw Injection Molding Machines», Polym. Eng. Sci., **14**, 553 (1974).
3. *Г. Б. Тайер, Д. В. Майтон, Р. Б. Дал., К. Е. Бейер*, «Литье под давлением», в кн.: Переработка термопластичных материалов, под ред. Э. Бернхардта, пер. с англ., Госхимиздат, М., 1962.
4. *I. I. Rubin*, Injection Molding — Theory and Practice, Wiley-Interscience, New York, 1972.
5. *C. F. Huang*, «Numerical Simulations of the Filling Process with a Cup-Shaped Mold», M. S. thesis Department of Chemical Engineering, Stevens Institute of Technology, Hoboken, N. J., 1974.
6. *W. L. Krueger and Z. Tadmor*, «Injection Molding Into Rectangular Cavity Containing Inserts», Society of Plastics Engineers, 36th Annual Technical Conference, Washington, D. C., 1978, pp. 87—91.
7. *F. C. Caras*, «Spiral Mold for Thermosets», Mod. Plast., **41**, 140 (1963).
8. *G. D. Gilmore and R. S. Spencer*, «Role of Pressure, Temperature and Time in the Injection Molding Process», Mod. Plast. 143 (April 1950); «Residual Strains in Injection Molded Polystyrene», Mod. Plast., 97 (December 1950).
9. *R. S. Spencer and G. D. Gilmore*, «Some Flow Phenomena in the Injection Molding of PS», J. Colloid Sci., **6**, 118 (1951).
10. *C. E. Beyer and R. S. Spencer*, «Rheology in Molding», in Rheology, Vol. 3, F. R. Eirich, ed. Academic Press, New York, 1960.
11. *R. L. Ballman, T. Shusman, and H. L. Toor*, «Injection Molding — Flow into a Cold Cavity», Ind. Eng. Chem., **51**, 847 (1959).
12. *R. L. Ballman, T. Shusman, and H. L. Toor*, «Injection Molding: A Rheological Interpretation», Mod. Plast., **37**, 105 (1959); ibid., 115.
13. *G. B. Jackson and R. L. Ballman*, «The Effect of Orientation on the Physical Properties of Injection Molding», Soc. Plast. Eng. J., **16**, 1147—1152 (1960).
14. *T. Aoba and H. Odaira*, Proceedings of the 14th Japanese Congress on Materials Research, Kyoto, Japan, 1970, p. 124.
15. *M. R. Kamal and S. Kenig*, «The Injection Molding of Thermoplastics. Part. I. Theoretical Model», Polym. Eng. Sci., **12**, 294 (1972).
16. *J. L. White and H. B. Dee*, «Flow Visualization of Injection Molding Polyethylene and Polystyrene Melts and Sandwich Molding», Polym. Eng. Sci., **14**, 212 (1974).
17. *L. R. Schmidt*, «A special Mold and Tracer Technique for Studying Shear and Extensional Flows in a Mold Cavity During Injection Molding», Polym. Eng. Sci., **14**, 797 (1974).
18. *W. Rose*, «Fluid—Fluid Interfaces in Steady Motion», Nature, **191**, 242—243 (1961).
19. *K. Oda, J. L. White, and E. S. Clark*, «Jetting Phenomena in Injection Mold Filling», Polym. Eng. Sci., **16**, 585 (1976).

20. *J. R. A. Pearson*, Mechanical Principles of Polymer Melt Processing, Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 128.
21. *D. H. Harry and R. G. Parrott*, «Numerical Simulation of Injection Mold Filling», Polym. Eng. Sci., **10**, 209 (1970).
22. *J. L. Berger and C. G. Gogos*, Technical Papers, 29th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Washington, D. C., 1971, Vol. 17, p. 1; Polym. Eng. Sci., **13**, 102 (1973).
23. *P. C. Wu, C. F. Huang, and C. G. Gogos*, «Simulation of the Mold Filling Process», Polym. Eng. Sci., **14**, 223 (1974).
24. *B. R. Laurencena and M. C. Williams*, «Radial Flow of Non-Newtonian Fluids Between Parallel Plates», Trans. Soc. Rheol., **18**, 331 (1974).
25. *G. Williams and H. A. Lord*, «Mold Filling Studies for the Injection Molding of Thermoplastics», Polym. Eng. Sci., **15**, 553 (1975).
26. *J. Crank and P. Nickolson*, Proc. Camb. Phil. Soc., **43**, 50 (1947).
27. *G. G. O'Brien, M. A. Hyman, and S. Kaplan*, J. Math. Phys., **29**, 223 (1951).
28. *I. T. Barrie*, Soc. Plast. Eng. J., **27** (8), 64 (1971).
29. *Z. Tadmor*, «Molecular Orientation in Injection Molding», J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1753—1772 (1974).
30. *G. Menges and G. Wübken*, «Influence of Processing Conditions on Molecular Orientation in Injection Molds», Soc. Plastics Eng., 31st Annual Technical Conference, Montreal, Canada, 1973; p. 519.
31. *R. B. Bird, H. R. Warner, Jr., and D. C. Evans*, Advan, Polym. Sci., **8**, 1 (1971).
32. *W. Dietz, J. L. White, and E. S. Clark*, «Orientation Development and Relaxation in Molding of Amorphous Polymers», Polym. Eng. Sci., **18**, 273—281 (1978).
33. *C. F. Huang*, Ph. D. dissertation, Department of Chemical Engineering, Stevens Institute of Technology, Hoboken, N. J., 1978.
34. *O. C. Zienkiewicz, P. Mayer, and Y. K. Cheung*, «Solution of Anisotropic Seepage Problems by Finite Elements», Proc. Am. Soc. Civ. Eng., **92**, EM1, 111—120 (1964).
35. *E. Broyer, C. Gutfinger, and Z. Tadmor*, «A Theoretical Model for the Cavity Filling Process in Injection Molding», Trans. Soc. Rheol., **19**, 423 (1975).
36. *Y. Kuo and M. R. Kamal*, «Flows of Thermoplastics in the Filling and Packing Stages of Injection Molding», Paper presented at the International Conference on Polymer Processing, MIT, Cambridge, MA. August 16, 1977.
37. *R. C. Thamm*, «Phase Morphology of High-Impact-Strength Blends of EPDM and Polypropylene. Knit-Line Behavior», Rubber, Chem. Technol., **50**, 24—34 (1977).
38. *M. R. Kantz, H. H. Newman, Jr., and F. H. Stigale*, «The Skin-Core Morphology and Structure-Properties Relationships in Injection Molded PP», J. Appl. Polym. Sci., **16**, 1249 (1972).
39. *E. S. Clark*, Appl. Polym. Symp., **24**, 45 (1974).
40. *S. Y. Hobbs*, «Some Observations in the Morphology and Fracture Characteristics of Knit Lines», Polym. Eng. Sci., **14**, 621 (1974).
41. *K. J. Cleereman*, «Injection Molding of Shapes of Rotational Symmetry with Multiaxial Orientation», Soc. Plast. Eng. J., **23**, 43 (October 1967).
42. *W. Knappe*, «Die Festigheit Thermoplastischer Kunststoffe in Abhängigkeit von der Verarbeitungsbendingungen», Kunststoffe, **51**, 562 (1961).
43. *M. Rigdahl*, «Calculations of Residual Thermal Stresses in Injection Molded Amorphous Polymers by the Finite Element Method», Int. J. Polym. Mater, in press.
44. *J. Kubat and M. Rigdahl*, «A Simple Model for Stress Relaxation in Injection Molded Plastics with an Internal Stress Distribution», Mater. Sci., Eng., **21**, 63 (1975).
45. *Дж. Оудиан*, Основы химии полимеров, пер. с англ., Мир. М., 1974; T. G. Fox and V. R. Allen, J. Chem. Phys., **41**, 344 (1964).
46. *W. J. Moore*, Physical Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs. N. J., 1962, p. 274.
47. *J. D. Domine*, «Computer Simulation of the Injection Molding of a Liquid Undergoing a Linear Step Polymerization», Ph. D. thesis, Department of Chemical Engineering, Stevens Institute of Technology, Hoboken, N. J., 1976.

48. *J. D. Domine and C. G. Gogos*, «Computer Simulations of Injection Molding of a Reactive Linear Condensation Polymer», Society of Plastics Engineers, 34th Annual Technical Conference, Atlantic City, N. J., 1976.
49. *D. W. Peaceman and H. H. Rachford*, Jr., J. SIAM, **3**, 28 (1955).
50. *R. G. Angell*, Jr. (to Union Carbide), U. S. Patent 3, 268, 636 (Aug. 23, 1966).
51. Uniroyal Chemicals Div., Uniroyal, Inc., Bulletin ASP-1533.
52. *J. L. Throne*, J. Cellular Plast., **10**, 208 (1972).
53. *J. L. Throne and R. G. Griskey*, «Structural Thermoplastic Foam — A Low Energy Processed Material», Polym. Eng. Sci., **15**, 747 (1975).
54. *P. L. Durrill and R. G. Griskey*, «Diffusion and Solution of Gases in Thermally Softened or Molten Polymers. Part I», Am. Inst. Chem. Eng. J., **12**, 1147 (1966).
55. *A. N. Gent and D. A. Tomkins*, «Nucleation and Growth of Gas Bubbles in Elastomers», J. Appl. Phys., **40**, 2520 (1969).
56. *J. R. Street, A. L. Fricke, and L. P. Reiss*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **10**, 54 (1971).
57. *J. L. McCormic and J. R. Street*, «The Dynamics of Phase Growth in Viscous non-Newtonian Fluids. 2. Growth in Fluids of Finite Extent» Unpublished report, Shell Development Co., Emeriville, Calif., 1973.
58. *R. K. Prud'homme and R. B. Bird*, «The Dilatational Viscosity of Suspensions of Gas Bubbles in Hewtonian and non-Newtonian Fluids», Rheology Research Center, University of Wisconsin, August 1976.
59. *A. G. Fredrickson and R. B. Bird*, «Non-Newtonian Flow in Annuli», Ind. Eng. Chem., **50**, 347 (1958).
60. *E. Broyer and C. W. Macosko*, «Heat Transfer and Curing in Polymer Reaction Molding», Am. Inst. Chem. Eng. J., **22**, 268 (1976).
61. *S. D. Lipshitz, C. W. Macosko, and G. Mussatti*, Technical Papers, 33rd Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, Montreal, Canada, 1975; vol. 21, p. 239.
62. *C. W. Macosko and D. R. Miller*, «A New Derivation of Post Gel Properties of Network Polymer», Macromolecules, **9**, 206 (1976).

Глава 15
ВТОРИЧНОЕ ФОРМОВАНИЕ

Ниже описываются четыре способа «вторичного» формования: формование волокон из расплава, формование рукавной пленки (раздув), выдувное формование и термоформование.

Первые три вида формования осуществляются непосредственно вслед за экструзией полимера, а термоформование предполагает предварительное изготовление заготовки в виде экструзионного листа или пленки. В разд. 13.3—13.5 рассмотрены вопросы, связанные с конструкцией экструзионных головок и технологией экструзии заготовок, используемых при термоформовании.

15.1. Вытяжка волокон из расплава

Между окончанием постэкструзионного разбухания экструдата и началом вытягивания волокон из расплава нет четкой границы. Оба процесса протекают одновременно, особенно вблизи выхода из фильеры, где обычно наблюдается интенсивное разбухание экструдата. Из экспериментальных данных [1] следует, что при фильерной вытяжке волокна из расплава площадь поперечного сечения волокна на участке от выхода из фильеры до приемных роликов гиперболически уменьшается. Типичное изменение площади попе-

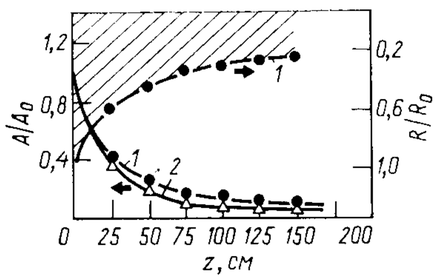


Рис. 15.1. Кривые изменения площади поперечного сечения и радиуса волокна на участке вытяжки расплава (z — расстояние от выхода из фильеры). Материал, температура и скорость отбора волокна соответственно: *1* — найлон 6; 265 °С; 300 м/мин; *2* — полипропилен; 262 °С; 350 м/мин.

речного сечения и радиуса полимерного волокна показано на рис. 15.1. Участок, на котором происходит вытяжка волокна, имеет протяженность примерно 200 см. Способа обнаружения момента начала затвердевания волокна пока не существует.

По характеру зависимостей $A(z)$ и $R(z)$, представленных на рис. 15.1, можно видеть, что поле скоростей на участке вытяжки волокна описывается функциями вида: $v_z = v_z(r, z)$; $v_\theta = 0$; $v_r = v_r(r, z)$. Следовательно, чтобы описать течение, нужно совместно решить r- и z-компоненты уравнения движения, уравнение энергетического баланса и уравнения состояния при соответствующих граничных условиях. Это довольно сложная задача, особенно при необходимости использования нелинейного уравнения реологического состояния.

В настоящее время еще не разработан математический аппарат, позволяющий точно предсказать закон уменьшения радиуса волокна или распределение скорости течения на участке интенсивного уменьшения радиуса волокна. Правда, несколько попыток оценить скорость, радиус волокна и температуру в зависимости от расстояния от фильеры уже предпринято. Первыми, кто исследовал неизотермическое формование волокна, были Кейс и Матсуо [2]. В работе Хана [3а] обобщены результаты, полученные упомянутыми авторами, и предложены два уравнения, описывающие распределение единственной компоненты скорости $v_z(z)$ и $T = T(z)$ для установившегося режима (см. Задачу 15.1):

$$v_z \frac{dv_z}{dz} = g_z - v_z \frac{d}{dz}\left(\frac{\tau_{zz}}{\rho v_z}\right) - 2\left(\frac{\pi v_z}{\rho G}\right)^{1/2} F_D \qquad (15.1\text{-}1)$$

$$\frac{d\mathrm{T}}{dz} = -\frac{2}{C_v}\left(\frac{\pi}{\rho G v_z}\right)^{1/2}\left[h\left(\mathrm{T} - \mathrm{T}_a\right) + \sigma\varepsilon\left(\mathrm{T}^4 - \mathrm{T}_a^4\right)\right] \qquad (15.1\text{-}2)$$

Здесь ε — коэффициент лучеиспускания, $G = \rho\pi R^2 v_z$, а F_D — сила сопротивления воздуха (приходящаяся на единицу площади), равная:

$$F_D = \frac{0{,}843}{\pi R^2}\frac{\rho_a}{\rho} G v_z \left(\frac{\pi\rho\mu_a}{\rho_a}\frac{L - z}{G}\right)^{0{,}915} \qquad (15.1\text{-}3)$$

Коэффициент теплоотдачи h определяется из выражения

$$\frac{hR}{k_a} = 0{,}21\,(1 + K)\left(\frac{2R\rho_a v_z}{\mu_a}\right)^{0{,}334} \qquad (15.1\text{-}4)$$

где K — поправочный коэффициент; индекс a указывает, что соответствующие характеристики относятся к окружающему воздуху.

Хан дополнил эти два уравнения переноса степенным законом течения при растяжении, учитывающим температурную зависимость вязкости:

$$\tau_{zz} = -3\alpha e^{\beta T}\left[k_1 + k_2\left(\frac{dv_z}{dz}\right)^{n-1}\right]\frac{dv_z}{dz} \qquad (15.1\text{-}5)$$

где

$$\alpha = \eta_0 e^{-\Delta E/RT_0} = \eta_0 e^{-\beta T_0} \qquad (15.1\text{-}6)$$

Решение этой системы уравнений можно получить только численным методом. Полученные результаты имеют физический смысл на участке оси z до момента начала кристаллизации, когда тепловыделение за счет экзотермического эффекта кристаллизации снижает скорость охлаждения расплава. Это показано на рис. 15.2. Здесь приведены результаты измерения температуры поверхности волокна в процессе вытяжки из расплава в зависимости от расстояния z. В результате кристаллизации внутренних слоев по мере увеличения расстояния от фильеры температура поверхности волокна может даже повышаться.

До настоящего времени еще не разработаны методы решения проблемы массо- и теплопереноса в процессе вытягивания и затвердевания волокна. Как показано на примере решения Задачи 15.2, следует учитывать радиальный градиент температуры. Это сделано

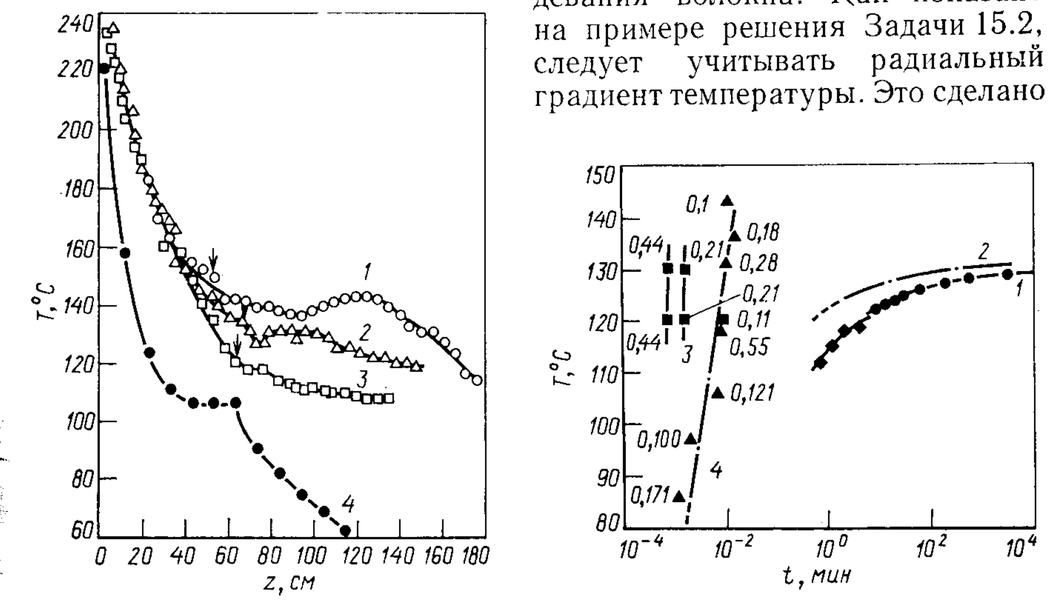


Рис. 15.2. Зависимость температуры поверхности волокна из ПЭВП от расстояния от фильеры z. Скорость отбора волокна:
1 — 50 м/мин; 1,93 г/мин; *2* — 100; 1,93; *3* — 200; 1,93; *4* — 200; 0,7.
Стрелкой отмечен момент начала кристаллизации, определенный рентгеноструктурным методом.

Рис. 15.3. Кривые непрерывного охлаждения и изотермической кристаллизации ПЭВП при разных условиях деформирования расплава [5]:
1 — полупериод кристаллизации (Манделькерн, изотермический режим, состояние покоя); *2* — начало кристаллизации (Д. Уикс; изотермический режим, состояние покоя); *3* — начало кристаллизации (Хаас и Максвелл; непрерывное охлаждение, сдвиговое течение); *4* — полупериод кристаллизации (формование волокна из расплава). Числа обозначают величину напряжения в МПа.

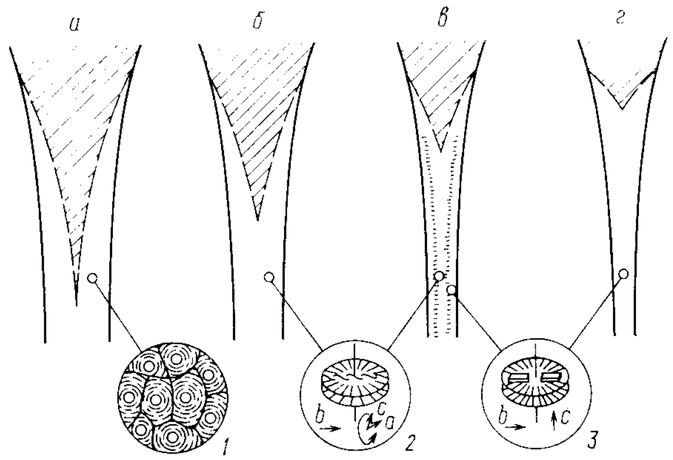


Рис. 15.4. Кристаллизация линейного ПЭВП при формовании волокна. Морфология структуры, развивающейся в процессе вытяжки волокна (*1* — сферолитная структура; *2* — зародыши кристалла, складчатая ламель; *3* — зародыш кристалла, выпрямленная ламель). Заштрихованные участки заняты расплавом. Скорость отбора волокна:

а — очень маленькая; *б* — маленькая; *в* — средняя; *г* — высокая.

Моррисоном [4]. Кроме того, при описании стадии охлаждения волокна необходимо принимать во внимание фактическую кинетику кристаллизации расплава. При исследовании вытягивания волокна из расплава наблюдали явление «индуцированной течением кристаллизации» (см. разд. 3.6). На рис. 15.3 представлены данные Спруилла и Уайта [5] по сравнительному исследованию кинетики кристаллизации ПЭВП в состоянии покоя, в условиях непрерывного сдвига и в условиях вытяжки. Видно, что при вытяжке из расплава время индукции кристаллизации по меньшей мере в 2 раза меньше, чем при кристаллизации в состоянии покоя.

Влияние вытяжки на структурообразование коротко уже рассматривалось в разд. 3.6. Следует отметить здесь работу Диса и Спруилла [6], исследовавших кристаллизацию ПЭВП. Авторы следующим образом объяснили изменение степени ориентации кристаллической фазы в зависимости от скорости приемки (см. рис. 3.19) в процессе вытяжки волокна из расплава. Из предложенной ими структурной модели (рис. 15.4) следует, что при низких значениях растягивающего напряжения или при малых скоростях приемки формируется сферолитная структура. Увеличение скорости вытяжки приводит к образованию структур типа «шиш-кебаб» с изогнутыми ламелями, а при более высоких скоростях — с выпрямленными ламелями. Эта модель кристаллизации предсказывает образование жесткоэластичных структур (описанных в разд. 3.6), получаемых при формовании волокон или пленок под действием высоких напряжений.

Сейчас наибольшее внимание привлекают к себе две проблемы, связанные со стабильностью процесса вытяжки волокна из расплава, а именно: резонанс при вытяжке и волокноформуемость. При наличии резонанса при вытяжке наблюдается регулярная и постоянная периодичность изменения диаметра вытягиваемого волокна. Волокноформуемость означает способность полимерного расплава растягиваться без разрыва из-за образования «шейки» или когезионного разрушения. Этим двум проблемам посвящена работа Петри и Денна [7].

Физически явление резонанса при вытяжке можно представить себе следующим образом. На участке между выходом из фильеры и тянущими роликами общая масса экструдируемого материала может меняться во времени, поскольку, несмотря на постоянство скорости поступления материала на этот участок, скорость отвода массы не контролируется (регулируется только скорость отбора волокна, но не его диаметр). Поэтому когда вблизи приемных роликов нить утоньчается, то рядом с этим местом диаметр нити увеличивается, что приводит к чередованию толстых и тонких участков нити. Вскоре утолщенный участок нити попадает на приемные ролики. Скорость отвода массы увеличивается, вследствие чего нить снова утоньчается, и возникает периодическое изменение диаметра. Этим можно объяснить результаты, полученные Миллером и Кейсом [8, 9], не наблюдавшими резонанса в тех случаях, когда затвердевание полимера происходило до его попадания на приемные ролики. Увеличение времени пребывания на участке вытяжки приводит к уменьшению частоты колебаний диаметра волокна [10].

При изотермической вытяжке объемный расход материала не оказывает влияния на резонанс. Резонанс при вытяжке наступает при критическом значении кратности вытяжки (т. е. отношения скорости нити на тянущих роликах к скорости нити на выходе из фильеры). Для практически ньютоновских жидкостей (таких, как расплавы полиэтилентерефталата и полисилоксана), критическое значение кратности вытяжки равно примерно 20. Для псевдопластичных и вязкоупругих полимерных расплавов (таких, как расплавы ПЭВП, ПЭНП, ПС, ПП) критическая кратность вытяжки может быть не выше 3 [11]. С уменьшением кратности вытяжки и протяженности участка вытяжки уменьшается отношение максимального значения диаметра волокна к его минимальному значению.

В последнее десятилетие методами линейной теории устойчивости проведен анализ стабильности течения при изотермических условиях вытяжки при наличии явления резонанса. Пирсон и Шах [12] исследовали поведение неэластичных жидкостей. Установлено, что для ньютоновских жидкостей критическое значение кратности вытяжки составляет примерно 20,2. Для аномально-вязких жидкостей критическая кратность вытяжки оказывается несколько меньше 20,2 в случае псевдопластичных жидкостей и больше 20,2 в случае дилатантных жидкостей. В работе Фишера и Дени [13] исследована устойчивость вызванных резонансом колебаний диаметра волокна при действии возмущений конечной и бесконечно малой амплитуды при вытяжке. Авторами установлено, что ньютоновские жидкости устойчивы к явлению резонанса (к колебаниям с конечной амплитудой) при кратностях вытяжки до 20,2.

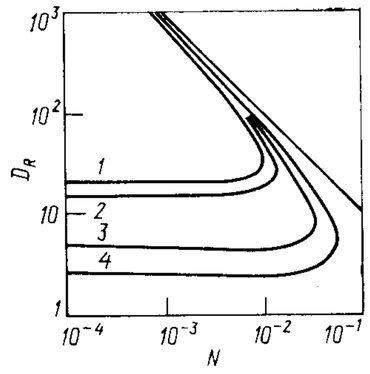


Рис. 15.5. Результаты линеаризованного анализа устойчивости процесса формования волокна из расплава (метод Уайта—Метцнера), подтверждающие зависимость критической кратности вытяжки D_R от величин n и N. Значения n:

1 — 1; *2* — 0,9; *3* — 0,5; *4* — 0,33. Ниже кривой *4* режим вытяжки устойчивый, выше кривой *1* — неустойчивый. Условия вытяжки справа [от «клина» недостижимы.

Анализ устойчивости течения жидкостей, описываемого законом Уайта—Метцнера, по методу Ляпунова * показал, что критическая кратность вытяжки зависит от показателя степени n и безразмерного критерия вязкоупругости N, равного:

$$N = 3^{1-s/2} \left(\frac{m}{G}\right)^s \frac{V_0}{L} \qquad (15.1\text{-}7)$$

где $s = 1/n$; L — протяженность участка вытяжки; G — модуль упругости при растяжении; V_0 — скорость расплава на выходе из фильеры.

Результаты такого анализа приведены на рис. 15.5. Клиновидная форма кривых свидетельствует о том, что при определенных условиях повышение степени вытяжки позволяет избежать резонанса. Интересна также работа Хана [3б], который обнаружил экспериментально, что при понижении температуры изотермической вытяжки явление резонанса наступает при меньших значениях степени вытяжки. Этот же вывод следует из рис. 15.5. В области инверсии понижение температуры приводит к увеличению G и уменьшению m, что в свою очередь снижает значение N и уменьшает кратность вытяжки.

Чен [14], а также Уайт и Айди [10] представили экспериментальные и теоретические результаты (изотермический анализ устойчивости по Ляпунову), из которых следует: 1) полимерные расплавы ведут себя при формовании волокна так же, как при однородном продольном течении; 2) для полимеров, у которых продольная вязкость $\bar{\eta}^+(t, \dot{\varepsilon})$ возрастает с увеличением времени или деформации (см. рис. 6.16), характерно устойчивое формование волокна без проявления резонанса при вытяжке, и при высоких степенях вытяжки они разрушаются по когезионному механизму (примером полимера, демонстрирующим такое поведение, может служить ПЭНП); 3) для полимерных расплавов с уменьшающейся продольной вязкостью характерно проявление резонанса уже при малых степенях вытяжки и упругое разрушение (после образования «шейки») при высоких степенях вытяжки (типичными полимерами, которые можно отнести к этой категории, являются ПЭВП и ПП).

* *Г. Корн, Т. Корн*, Справочник по математике, «Наука», М., 1978, разд. 13.6, с. 405. — *Прим. ред.*

При неизотермическом формовании волокна из расплава устойчивость к резонансу при вытяжке возрастает с увеличением так называемого числа Стентона [15]:

$$\mathrm{St} = h_f (C_f m)$$

где m — массовый расход.

Анализ устойчивости методами Ляпунова подтверждает стабилизирующий эффект увеличения числа Стентона.

Пока еще нет полного понимания процесса формования волокна и явления резонанса при вытяжке. В частности, необходимо систематическое исследование влияния вязкоупругости расплавов, их молекулярной структуры и неизотермической природы на проявление резонанса.

15.2. Формование рукавной пленки раздувом

Схема процесса получения пленки методом раздува представлена на рис. 15.6. Выходящую из головки трубчатую заготовку растягивают за счет избыточного внутреннего давления, создаваемого воздухом, находящимся внутри пузыря, и за счет осевого усилия, создаваемого тянущими валками. Так достигается двухосная ориентация пленки. Степень ориентации регулируется посредством изменения внутреннего давления воздуха и осевого усилия. Тянущие валки играют также роль запирающего устройства для пленочного пузыря. Радиус пузыря вначале увеличивается, а затем вблизи «линии затвердевания», где $T_{film} = T_m$, становится постоянным, равным R_f.

Осевое расстояние между формующей головкой и линией затвердевания определяется интенсивностью охлаждения пленки холодным воздухом, поступающим из воздушного кольца. За тянущими валками сплющенный рукав разрезается по складкам и наматывается на две отдельные приемные бобины. В ряде случаев для увеличения прочности в продольном направлении осуществляют последующую одноосную ориентацию холодной пленки. Толщина рукавной пленки составляет обычно 10—100 мкм. Линейная скорость производства пленки может быть очень высокой.

Процесс растягивания трубчатой заготовки анализировался рядом исследователей. Все они делали допущение, что $\delta/R \ll 1$. Это позволяет не учитывать распределение напряжений сдвига и момента количества движения по сечению пленки. Цель такого анализа — определение радиуса рукава и толщины пленки по мере удаления от торца формующей головки.

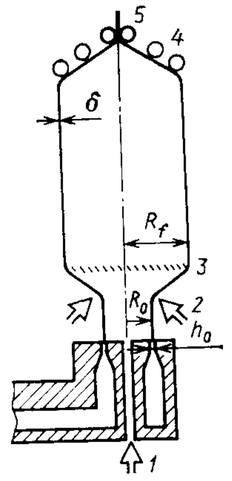


Рис. 15.6. Схема процесса раздува рукавной пленки:

1 — воздух под давлением P_i; *2* — поток охлаждающего воздуха; *3* — линия затвердевания; *4* — направляющие ролики; *5* — уплотняющие ролики.

Пирсон и Петри теоретически исследовали процесс экзотермического раздува неупругого расплава. В работе [18] Петри моделировал процесс раздува рукавной пленки на примере ньютоновской жидкости и полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии. При анализе раздува рукава из ньютоновской жидкости автор использовал для расчета температурной зависимости вязкости экспериментальные данные Аста [19], определившего распределение температур. И наконец, Хан и Парк [20—22], учитывая неизотермическую природу процесса раздува рукавной пленки, использовали для его описания уравнения равновесия сил и теплопередачи, а также степенной закон течения.

Экспериментальные результаты показали, что в процессе формования пленки материал проявляет вязкоупругость. Результаты, полученные Петри для изотермического растяжения полимерного рукава в высокоэластическом состоянии и для неизотермического растяжения рукава из ньютоновской жидкости, ограничивают с двух сторон имеющиеся экспериментальные данные по характеру распределения $R(z)$ [18]. Кроме того, величина $R(z)$ очень сильно зависит от суммарного коэффициента теплоотдачи и от уровня потерь тепла за счет излучения [23]. Это подтверждает правильность модели процесса, предложенной Ханом и Парком. На практике повышение производительности процесса производства рукавной пленки лимитируется скоростью охлаждения пузыря.

Кинематику неоднородного двухосного растяжения можно оценить непосредственно (см. Задачу 15.3). Для несжимаемой жидкости

$$\dot{\gamma} = \frac{Q\cos\theta}{\pi R\delta}\begin{Vmatrix} -\left(\frac{1}{\delta}\frac{d\delta}{dz}+\frac{1}{R}\frac{dR}{dz}\right) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\delta}\frac{d\delta}{dz} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{R}\frac{dR}{dz} \end{Vmatrix} \qquad (15.2\text{-}1)$$

где Q — объемный расход; геометрические размеры пузыря показаны на рис. 15.17.

Если расплав представляет собой ньютоновскую жидкость, то

$$\boldsymbol{\pi} = P\boldsymbol{\delta} - \mu\dot{\gamma} \qquad (15.2\text{-}2)$$

Приравняв π_{22} нулю, получим величину гидростатического давления P:

$$P = \frac{Q\mu\cos\theta}{\pi R\delta^2}\frac{d\delta}{dz} \qquad (15.2\text{-}3)$$

Для двух других составляющих суммарного нормального напряжения можно записать:

$$\pi_{11} = \frac{Q\mu\cos\theta}{\pi R\delta}\left(\frac{2}{\delta}\frac{d\delta}{dz}+\frac{1}{R}\frac{dR}{dz}\right) \qquad (15.2\text{-}4)$$

$$\pi_{33} = \frac{Q\mu\cos\theta}{\pi R\delta}\left(\frac{1}{\delta}\frac{d\delta}{dz}-\frac{1}{R}\frac{dR}{dz}\right) \qquad (15.2\text{-}5)$$

Чтобы определить $\delta(z)$ и $R(z)$, необходимо составить систему уравнений равновесия сил, действующих на раздуваемый рукав.

Простейшей формой таких уравнений являются классические уравнения растяжения тонких оболочек, составленные без учета инерционных и гравитационных сил. Используя выражения для главных радиусов кривизны

$$R_C = R\sqrt{1+\dot{R}^2} = R/\cos\theta;\quad R_L = -(1+\dot{R}^2)^{3/2}/\ddot{R} = -\sec^3\theta/\ddot{R}$$

(где $\dot{R} = dR/dz$, $\ddot{R} = d\dot{R}/dz$, а R_f — максимальный радиус пузыря), получим:

$$\Delta P = -\delta\left(\frac{\pi_{11}}{R_L}+\frac{\pi_{33}}{R_C}\right) \qquad (15.2\text{-}6)$$

$$F_z = -2\pi R\cos\theta\delta\pi_{11} + \pi\Delta P\left(R_f^2 - R^2\right) \qquad (15.2\text{-}7)$$

где F_z — осевое усилие, действующее на пузырь при $z \geqslant Z_f$.

Уравнение (15.2-6) представляет собой обобщение выражения (15.3-1), определяющего условия существования свободной поверхности раздела. Выражение (15.2-7) определяет равновесие сил, действующих на часть пузыря, ограниченную двумя нормальными оси z плоскостями: $z = Z_f$ (линия затвердевания) и $z = \mathrm{var}$. Подставив (15.2-4) и (15.2-5) в уравнения (15.2-6) и (15.2-7), получим два дифференциальных уравнения: одно для радиуса, другое — для толщины рукава. Используя безразмерные параметры $r = R/R_0$, $w = \delta/R_0$ и $\zeta = z/R_0$, получим:

$$2r^2(A+r^2B)\ddot{r} = 6\dot{r} + r(1+\dot{r}^2)(A-3r^2B) \qquad (15.2\text{-}8)$$

$$\dot{w} = -w\left[\frac{\dot{r}}{2r}+\frac{(1+\dot{r}^2)(A+r^2B)}{4}\right] \qquad (15.2\text{-}9)$$

Здесь

$$\dot{r} = dr/d\zeta;\ \ddot{r} = d\dot{r}/d\zeta;\ r(0) = 1,\ \dot{r}\left(\frac{Z_f}{R_0}\right) = 0;$$

$$\dot{w} = dw/d\zeta;\quad w(0) = \delta_0/R_0$$

$$A = \frac{R_0F_z}{\mu Q} - B\left(\frac{R_f}{R_0}\right)^2 \qquad (15.2\text{-}10) \qquad B = \frac{\pi R_0^3\Delta P}{\mu Q} \qquad (15.2\text{-}11)$$

Чтобы решить эти уравнения, нужно знать координату линии затвердевания Z_f и толщину щели на выходе из кольцевой головки δ_0. Ни один из этих параметров нельзя определить заранее.

Хан и Парк [20] использовали вместо уравнения (15.2-2) степенную формулу температурной зависимости продольной вязкости:

$$\bar{\eta}_B(\Pi\dot{\gamma}, T) = \bar{\eta}_0\exp\left[\frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]\sqrt{\left(\frac{\Pi\dot{\gamma}}{2}\right)^{n-1}} \qquad (15.2\text{-}12)$$

где $\bar{\eta}_0$ — продольная вязкость при температуре расплава T_0 и $z = 0$.

Подставив приведенное выше выражение в уравнение равновесия сил, получим для неизотермического течения дифференциальные уравнения, подобные уравнениям (15.2-8) и (15.2-9):

$$2r^2(A_n+r^2B)\ddot{r} = 6\dot{r}\frac{\bar{\eta}_B}{\bar{\eta}_0} + r(1+\dot{r}^2)(A_n-3r^2B) \qquad (15.2\text{-}13)$$

$$\dot{w} = -w\left[\frac{\dot{r}}{2r}+\frac{\bar{\eta}_0}{\bar{\eta}_B}\frac{(1+\dot{r}^2)(A_n+r^2B)}{4}\right] \qquad (15.2\text{-}14)$$

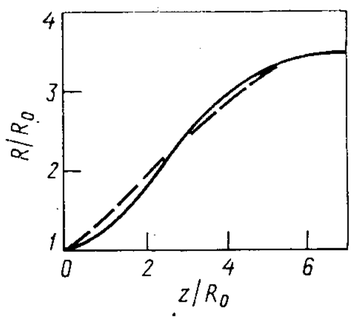


Рис. 15.7. Экспериментальная (———) и расчетная (— — —) зависимости между относительным радиусом R/R_0 и относительной высотой z/R_0 пузыря в процессе раздува рукавной пленки из ПЭНП ($T = 180$ °С; $Q = 25{,}11$ см^3/с; $\Delta P = 2{,}8$ Па; кратность вытяжки 12,4).

где

$$A_n = \frac{R_0 F_z}{\bar{\eta}_0 Q} - B\left(\frac{R_f}{R_0}\right)^2 \qquad (15.2\text{-}15)$$

$$B = \frac{\pi R_0^3 \Delta P}{\bar{\eta}_0 Q} \qquad (15.2\text{-}16)$$

Если предположить, что, как и в случае формования волокна, температура изменяется в направлении z и что у внутренней стенки не происходит никакой теплопередачи, а у внешней стенки имеет место конвекция и излучение тепла, то из энергетического баланса следует:

$$-\rho C_v \frac{Q\cos\theta}{2\pi R}\frac{dT}{dz} = h(T - T_a) + \sigma\varepsilon\left(T^4 - T_a^4\right) \qquad (15.2\text{-}17)$$

Полученное дифференциальное уравнение может быть решено численными методами. Те же авторы [3] получили экспериментальные и теоретические результаты, учитывающие гравитационные эффекты (рис. 15.7). Как и в данном случае (рис. 15.7), между расчетными и экспериментальными данными обычно наблюдается очень хорошее соответствие.

При промышленном производстве рукавной пленки нельзя пренебрегать весом пленки. С учетом гравитационных сил уравнения равновесия имеют вид:

$$\Delta P = -\delta\left(\frac{\pi_{11}}{R_L} + \frac{\pi_{33}}{R_C}\right) - \rho g\delta\sin\theta \qquad (15.2\text{-}18)$$

$$F_z = -2\pi R\cos\theta h\pi_{11} + \pi\Delta P\left(R_f^2 - R^2\right) + 2\pi\rho g\int_z^{z_f} Rh\sec\theta\, dz \qquad (15.2\text{-}19)$$

Эти уравнения совместно с уравнениями (15.2-4) и (15.2-5) приводят к выражениям, подобным дифференциальным уравнениям (15.2-8) и (15.2-9), при тех же граничных условиях.

Хан и Парк [22] исследовали также явление неустойчивости процесса формования рукава и обнаружили, что при одноосном растяжении ($P = P_a$) может происходить более или менее регулярное колебание диаметра вдоль направления вытяжки. При критическом значении степени вытяжки наступает явление резонанса. С увеличением степени вытяжки увеличиваются амплитуда и частота колебаний диаметра пузыря. При двухосном растяжении рукава наблюдается другой тип неустойчивости раздува, связанный с изменением скорости приемки. При этом происходит неравномерное изменение формы пузыря. При малых возмущениях рукав постепенно возвращается к исходному виду. Авторы установили также, что при повышении температуры расплава устойчивость процесса уменьшается.

15.3. Математическое моделирование свободного пневмоформования (термоформования). Эластичность

На практике обычно используется способ термоформования, заключающийся в свободном выдувании пузыря из листа, в частности полиакрилового. Этот процесс как в теоретическом, так и в экспериментальном плане подробно исследован Шмидтом и Карли [24]. С целью создания метода оценки способности к термоформованию, авторы исследовали различные виды полимеров. Алфрей [25] относит раздув пузыря к процессам, для описания которых используются понятия «мембрана» и «круговая симметрия». Большинство методов вторичного формования, в том числе и раздув рукавной пленки, относится к этой группе. Теоретические аспекты поведения вязкоупругих жидкостей при растяжении рассмотрены в разд. 6.8.

На рис. 15.8 схематически показана мембрана с круговой симметрией. Поверхность мембраны характеризуется радиусом ограничивающей кривой $r(z)$ и распределением толщины $\delta(z)$. Через параметр $r(z)$ можно выразить два главных радиуса кривизны поверхности мембраны — R_C и R_L [в поперечном и меридиональном (продольном) направлениях]:

$$R_C = r\sqrt{1 + (dr/dz)^2} \qquad (15.3\text{-}1)$$

$$R_L = -\frac{[1 + (dr/dz)^2]^{3/2}}{d^2r/dz^2} \qquad (15.3\text{-}2)$$

При наличии симметрии основные направления действия напряжения и деформации — это меридиональное направление π_{11} и круговое направление π_{33}. Третья составляющая суммарного напряжения нормальна к поверхности мембраны и равна нулю.

При таком способе формования в основном имеют дело с большими деформациями несжимаемых материалов. При этом деформацию принято выражать через главные удлинения λ_L и λ_C. Удлинение в нормальном направлении равно:

$$\lambda_N = 1/(\lambda_C\lambda_L) \qquad (15.3\text{-}3)$$

При раздуве пузыря получается перепад давления, приводящий к возникновению избыточного нормального давления ΔP. Кроме того, на поверхности мембраны может действовать и тангенциальное напряжение F_T (напряжение от трения). При свободном раздуве пузыря $F_T = 0$. Пренебрегая силами тяжести и силами инерции, для мембран с малой разнотолщинностью можно из уравнений равновесия [24] получить следующие определяющие уравнения:

$$\Delta P = -\delta\left(\frac{\pi_{11}}{R_L} + \frac{\pi_{33}}{R_C}\right) \qquad (15.3\text{-}4)$$

$$-\frac{d}{dz}(r\delta\pi_{11}\cos\theta) = r\left(\frac{dr}{dz}\Delta P - F_T\right) \qquad (15.3\text{-}5)$$

здесь θ — угол, показанный на рис. 15.8.

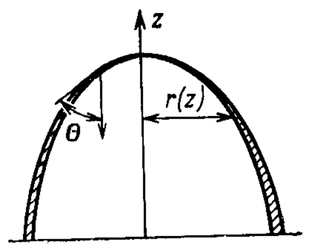


Рис. 15.8. Схематичное изображение свободного пузыря с круговой симметрией.

Выражения (15.3-4) и (15.3-5) подобны соответствующим уравнениям (15.2-6) и (15.2-7), описывающим процесс раздува рукавной пленки.

Чтобы решить поставленную задачу, нужно располагать данными о начальных и граничных условиях, а также подобрать соответствующее уравнение состояния, связывающее напряжения с деформациями. При равновесных условиях и малых деформациях поведение несжимаемых эластомеров можно описать с помощью равновесного модуля упругости, который удается связать с молекулярной структурой. В случае больших эластических деформаций, когда зависимость напряжение — деформация становится нелинейной, задача существенно усложняется. Впервые более или менее корректное уравнение состояния для чисто упругого изотропного материала было предложено Фингером [26]:

$$\tau = -\nu_1 C^{-1} + \nu_2 C \qquad (15.3\text{-}6)$$

Здесь ν_1 и ν_2 — нелинейные модули упругости, а $\boldsymbol{C}$ — тензор деформации Фингера, равный:

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{\delta} - \boldsymbol{\gamma}_{[0]} \qquad (15.3\text{-}7)$$

Поскольку вся механическая энергия накапливается в процессе деформирования, то из второго закона термодинамики следует, что для несжимаемых материалов [27]

$$\tau = -2\frac{\partial W}{\partial \mathrm{I}_C} C^{-1} + 2\frac{\partial W}{\partial \mathrm{II}_C} C \qquad (15.3\text{-}8)$$

где $W = U/\rho$ — функция энергии деформирования (внутренняя энергия, приходящаяся на единицу объема, при адиабатическом деформировании), а I_C и II_C — это первый и второй инварианты тензора $\boldsymbol{C}$.

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial \nu_1}{\partial \mathrm{II}_C} = \frac{\partial \nu_2}{\partial \mathrm{I}_C} \qquad (15.3\text{-}9)$$

Шмидт и Карли [24] предложили эмпирические соотношения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными по распределению толщины пузыря при свободном раздуве:

$$\frac{\partial W}{\partial \mathrm{I}_C} = a_1 \qquad (15.3\text{-}10)$$

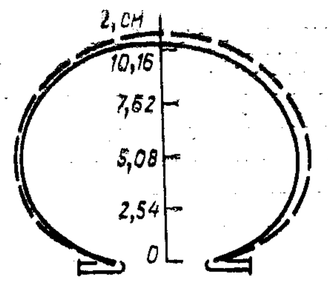
$$\frac{\partial W}{\partial \mathrm{II}_C} = a_2 (\mathrm{II}_C - 3) \qquad (15.3\text{-}11)$$

где a_1 и a_2 — эмпирические константы *.

* Алфрей [28] установил, что для решения многопараметрического уравнения состояния, подобного приведенному выше, необходимо определить более чем один структурный параметр, влияющий на поведение материала. Так, параметр «эффективная плотность сшивания», используемый в кинетической теории упругости каучуков для оценки степени молекулярно-структурного сшивания, в данном случае недостаточно полно отражает состояние полимера, и требуется определение дополнительных структурных характеристик, например гибкости цепей, плотности энергии когезии и пр.

Совместное решение уравнений равновесия и энергии деформации позволяет полностью описать процесс свободного раздува (т. е. предсказать форму пузыря и распределение толщины). На рис. 15.9 и 15.10 представлены некоторые экспериментальные данные, сравниваемые с результатами, предсказанными теорией [24]. При этом использованы различные полимеры (в том числе полистирол, ударопрочный полистирол, ацетобутират целлюлозы), которым можно придавать форму от полусферы до больших сфероидальных пузырей, а также жесткий ПВХ, ПВХ, модифицированный акрилом, литьевой ПММА и поликарбонат, из которых нельзя сформовать ничего, кроме полусферы из-за разрывов пузыря. На рис. 15.9 для сопоставления показаны расчетная и экспериментальная формы пузыря, а на рис. 15.10 — степени вытяжки. Очень хорошее соответствие между теорией и экспериментом подтверждает предположение о том, что раздув разогретого полимерного листа можно рассматривать как чисто обратимую деформацию.

При общей продолжительности раздува 8 с примерно 90% площади поверхности пузыря формуется в течение 1,5 с. С помощью скоростной фотосъемки Шмидт и Карли обнаружили, что после раздува пузыря сфероидальная форма изделия исчезает и заготовка вновь возвращается к своей первоначальной форме плоского диска меньше чем за 1/700 с. Такое же восстановление первоначальной формы наблюдал Розенцвайг [29] на примере глубокой чашки, изготовленной из ПММА способом термоформования. Полное восстановление формы достигалось через 55 мин отжига изделия при температуре 160 °С. С помощью рис. 15.10 и уравнения (15.3-3) можно рассчитать величину $\lambda_N = \delta/\delta_0$, где δ — толщина пузыря в любой точке раздуваемого листа в любой момент процесса формования.



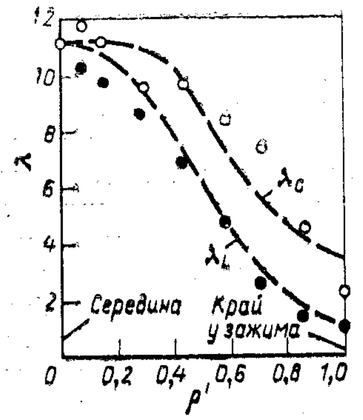


Рис. 15.9. Экспериментальный (———) и теоретический [предсказанный с помощью выражений (15.3-8), (15.3-9) и (15.3-11)] (— — —) профили выдувного пузыря из ударопрочного полистирола; $a_1 = 1{,}25 \cdot 10^4$; $2a_2 = 2 \cdot 10^{-2}$ Н·м/м^3. Начальная толщина листа 2,7 мм; радиус струбцины 22 мм; давление воздуха 32 кПа: начальная температура листа 118 °С (в центре листа температура несколько выше, у струбцины — ниже).

Рис. 15.10. Сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей кратности вытяжки λ от приведенного радиуса ρ' для процесса свободного раздува пузыря, показанного на рис. 15.9 (λ_C — кратность вытяжки в меридиональном направлении, λ_L — в продольном направлении).

В вершине пузыря $\lambda_N = 8{,}26 \cdot 10^{-3}$, а рядом со струбциной $\lambda_N = 2{,}2 \cdot 10^{-1}$, поскольку толщина листа вдоль меридиана пузыря изменяется в 26 раз. Это важное обстоятельство нужно всегда иметь в виду как при практическом осуществлении термоформования, так и в связи с реологическими экспериментами по двухосному растяжению, использующими метод раздува пузыря для изучения однородного двумерного течения [см. выражение (6,8-9)]. Только вблизи вершины пузыря его толщина почти постоянна.

15.4. Термоформование

Температура формования

Как уже отмечалось в гл. 1, известно много способов термоформования. Некоторые из них схематически показаны на рис. 1.22. Несмотря на разнообразие способов термоформования, в них используется один общий принцип — деформирование материала, как это описано в разд. 15.3. В разд. 9.3 и 9.4 подробно описан другой технологический аспект термоформования — нагрев материала. Приведенные там методы расчета непосредственно приложимы к термоформованию.

Следует выделить два момента в процессе «плавления» материала. Первый заключается в том, что температуру материала следует рассматривать как важный технологический параметр. Нижним пределом температуры формования является температура, при которой из листа можно сформовать квадратный ящик с прямыми углами без «побеления» на сгибах или каких-либо других видимых дефектов. Максимально допустимой температурой формования считают такую, при которой еще не происходит чрезмерное провисание листа в струбцине и термодеструкция полимера. Провисание происходит вследствие совместного влияния двух факторов — термического расширения и деформирования под действием силы тяжести. Здесь следует отметить, что обычно используемые для термоформования полимеры (АБС-пластик, ударопрочный полистирол) обладают высоким пределом текучести в нагретом состоянии, что и позволяет избежать провисания листа.

Рабочая температура выбирается внутри диапазона, ограниченного минимально и максимально допустимыми значениями температуры. Низкие температуры термоформования более выгодны, поскольку они позволяют сократить периоды нагрева и охлаждения в цикле формования. Кроме того, чем ниже температура, тем выше уровень двухосной ориентации, а значит, выше ударная вязкость изделия. С другой стороны, более высокая температура позволяет увеличить воспроизводимость и точность размеров изделий. Обычно для термоформования используют экструзионные листы. Щелевая экструзия приводит к возникновению неизотропной молекулярной ориентации. Так, в случае экструзионного листа из ударопрочного полистирола толщиной 1,52 мм Шмидт и Карли [24] наблюдали 31 %-ную усадку в направлении экструзии и очень слабую усадку

в перпендикулярном направлении. Предварительный нагрев листа перед термоформованием частично компенсирует предысторию деформирования материала. Повышение температуры увеличивает интенсивность отжига.

Вторым важным моментом на стадии нагрева листа является распределение температуры. Обычно требуется поддерживать однородное температурное поле в материале. Локальные отклонения температуры могут вызывать нежелательные локальные отклонения толщины. Но даже при однородной температуре листа обычный способ вакуумформования не исключает разнотолщинности. Различные участки деформируемого листа приходят в соприкосновение с холодной формой в разное время. Поэтому те участки изделия, которые сформовались позже (например, острые углы), оказываются тоньше. Эта неоднородность, присущая вакуумформованию, накладывается на неоднородность, возникающую за счет собственно деформации (см. предыдущий раздел). В Примере 15.1 приведена простая модель, описывающая распределение толщины. Известно несколько способов уменьшения разнотолщинности.

На рис. 1.22 показано несколько вариантов процесса термоформования, способствующих достижению однородной толщины изделия. Некоторые высокоэффективные методы включают устройства для подогрева образцов или «зоны программируемого обогрева». Эти методы основаны на том, что температурное поле $T(x, y)$ ($x - y$ — это плоскость листа) в плоскости листа неоднородно. В тех местах, где деформация больше (тонкие участки), температура ниже. Количественный анализ стадии размягчения листа при таких граничных условиях предполагает использование численных методов расчета или метода конечных разностей и метода конечных элементов, описанных в разд. 9.4 и 16.3 соответственно.

Распределение толщины при «прямом» термоформовании

Под «прямым» термоформованием подразумевается процесс, схематически изображенный на рис. 1.22, *а*, когда предварительно нагретый лист с помощью вакуума или давления формуют непосредственно на стенках формы без вспомогательных механических средств. До тех пор пока пузырь не коснется холодных стенок формы, он подвергается двухосному растяжению («свободный раздув»). Дальнейшее распространение пузыря и его контакт с поверхностью формы, происходящие при одновременном облегании поверхности формы, зависят от профиля формы. Поверхностный слой материала быстро остывает. И это обстоятельство, а также силы трения, возникающие между поверхностями листа и формы, уменьшают вероятность дальнейшего снижения толщины на участках листа, соприкасающихся с поверхностью формы. Остальные (свободные) участки пузыря продолжают деформироваться, и их толщина уменьшается еще в большей степени, чем это возможно при «свободном раздуве». Процесс термоформования длится до тех пор, пока вся свободная поверхность раздуваемого пузыря не придет в соприкосновение с поверх-

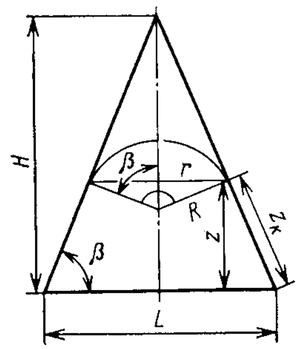


Рис. 15.11. Схематическое изображение термоформования из полимерного листа в конической форме.

ностью формы. Исследованию разнотолщинности посвящены работы Шеришева [30] и Розенцвайга [29]. Ниже приведен пример, иллюстрирующий основные результаты таких исследований.

Пример 15.1. Разнотолщинность стенок в конической форме

Рассмотрим процесс прямого термоформования в конической форме, изображенный на рис. 15.11. Оценим теоретически распределение толщины в изделии конической формы. Начальная толщина листа однородна и равна h_0. Температура листа также однородна.

Сделаем следующие допущения: полимер несжимаем и деформация полностью обратима (см. разд. 6.8 и 15.3); свободный пузырь имеет сферическую форму и однороден по толщине; условия свободного раздува изотермические, а при контакте со стенками формы лист затвердевает; проскальзывание на стенках отсутствует; толщина пузыря по сравнению с его размерами очень мала. Предположение о постоянной толщине стенок свободного пузыря соответствует наблюдениям Шмидта и Карли [24], установившим, что при быстром двухосном растяжении листа наблюдается широкое распределение толщин во всех случаях, за исключением того, когда лист приобретает форму полусферы. Более того, Денсон и Галло [31] получили очень узкое распределение толщины при малых скоростях деформации (порядка 10^{-3} с$^{-1}$) и для листов, раздутых до размера меньше полусферы. Представленный ниже анализ справедлив и для процесса термоформования, когда пузырь меньше полусферического.

Из рис. 15.11 видно, что через определенное время свободный пузырь соприкасается с формой на высоте z (при этом он имеет сферический радиус R). Радиус пузыря определяется геометрией формы и положением пузыря и находится из выражения

$$R = \frac{H - z_k \sin\beta}{\sin\beta \operatorname{tg}\beta} \tag{15.4-1}$$

где H — высота конуса; z_k — длина боковой стенки до точки контакта с пузырем; β — угол, показанный на рис. 15.11.

Площадь поверхности сферического пузыря равна:

$$A = 2\pi R^2 (1 - \cos\beta) \tag{15.4-2}$$

Распределение толщины стенки определяется из дифференциального уравнения сохранения массы:

$$2\pi R^2 (1 - \cos\beta)\, h\,|_{z_k} - 2\pi R^2 (1 - \cos\beta)\, h\,|_{z_k + \Delta z_k} = 2\pi r h\, \Delta z_k \tag{15.4-3}$$

где h — толщина стенки в положении z_k.

Заменив r на $R \sin\beta$ и выполнив некоторые преобразования, получим конечное дифференциальное уравнение для h:

$$-\frac{d}{dz_k}(R^2 h) = \frac{Rh \sin\beta}{1 - \cos\beta} \tag{15.4-4}$$

Из выражения (15.4-1) следует:

$$\frac{dR}{dz_k} = -\frac{1}{\operatorname{tg}\beta} \tag{15.4-5}$$

Комбинируя выражение (15.4-4) с выражениями (15.4-5) и (15.4-1), найдем:

$$\frac{dh}{h} = \left(2 - \frac{\operatorname{tg}\beta \sin\beta}{1 - \cos\beta}\right) \sin\beta \frac{dz_k}{H - z_k \sin\beta} \tag{15.4-6}$$

Интегрирование выражения (15.4-6) при начальных условиях $h(0) = h_1$, где h_1 — начальная толщина пузыря, расположенного тангенциально конусу в точке $z_k = 0$, приводит к соотношению

$$\frac{h}{h_1} = \left(1 - \frac{z_k}{H} \sin\beta\right)^{\sec\beta - 1} \tag{15.4-7}$$

Наконец, с помощью выражения (15.4-2) при $R = L/(2\sin\beta)$ можно связать начальную толщину h_1 (на высоте z_k) с исходной толщиной h_0:

$$\frac{\pi L^2 h_0}{4} = \frac{\pi L^2 (1 - \cos\beta)}{2 \sin^2\beta} h_1 \tag{15.4-8}$$

Таким образом, распределение толщины определяется из выражения

$$\frac{h}{h_0} = \frac{1 + \cos\beta}{2} \left(1 - \frac{z_k}{H} \sin\beta\right)^{\sec\beta - 1} \tag{15.4-9}$$

Используя подобный анализ, можно описать распределение толщины стенки изделия при формовании в других, более простых и чаще используемых формах, например в форме, имеющей вид усеченного конуса. Приведенная выше модель справедлива для тех случаев, когда пузырь соприкасается с дном формы в центре. Исходя из этого условия, можно вывести соответствующие уравнения баланса, описывающие распределение толщины для дна изделия и его стенок. Сравнение теоретического распределения толщины с экспериментальным, полученным Нейтцертом [32], обнаруживает заниженные (на 10—15 %) расчетные значения толщины [29]. Для усеченного конуса соответствие лучше. Одной из причин наблюдаемых расхождений может быть заметное вытягивание полимера из зажимов. Тем не менее модель в общем правильно предсказывает характер распределения толщины.

15.5. Выдувное формование

Принципиальные особенности различных типов выдувного формования описаны в гл. 1, а в разд. 13.5 рассмотрены основные конструкции экструзионных головок, используемых для формования заготовок. В настоящем разделе рассматриваются следующие вопросы: проблемы, связанные с однородностью формы и толщины выдувного изделия, процессы растяжения и охлаждения заготовки и, наконец, частичное структурирование. Эти вопросы рассматриваются в связи с периодическим характером процесса экструзии с последующим раздувом, в том числе и применительно к машинам с поршневыми аккумуляторами расплава, используемыми при формовании больших заготовок.

Непрерывное выдувное формование — это особый случай периодической экструзии. На рис. 15.12 показаны типичные форма и выдувное изделие, о которых будет идти речь. Большие размеры формы — преимущество периодического процесса выдувного формования. Выдувное формование подобно термоформованию только в отношении способа растяжения экструзионной заготовки (трубы и листа соответственно). Но даже на этой стадии формования имеются некоторые различия. Во-первых, при выдувном формовании растяжение заготовки происходит по механизму плоского растяжения [выражение (6.8-7)], а при термоформовании имеет место двухосное растяжение [выражение (6.8-9)]. Во-вторых, при выдувном формовании температура, при которой происходит растяжение заготовок и, гораздо выше, чем при термоформовании. Труб-

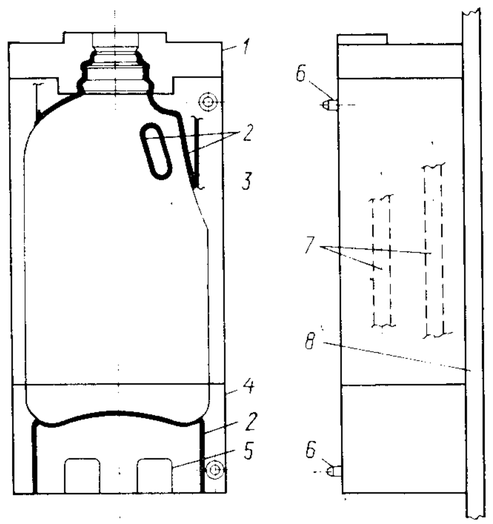


Рис. 15.12. Форма для выдувного формования контейнера с ручкой:

1 — матрица горловины; *2* — подвижный знак; *3* — корпус формы; *4* — вкладыш, оформляющий дно; *5* — пазы привода вращения пяты (при автоматической обрезке кромок); *6* — штифты; *7* — охлаждение; *8* — опорная плита.

чатую заготовку изготавливают непосредственно перед раздувом с помощью червячного экструдера при высокой скорости течения в узком канале. Поэтому растягиваемая трубка менее упруга, нежели растягиваемый при термоформовании лист. Вследствие этого, как следует из анализа вязкоупругой жидкости, приведенного в разд. 6.8, растяжение трубки при выдувном формовании — это процесс вязкого течения, происходящий вблизи или ниже критической скорости деформации $\dot{\varepsilon}_0 = (2\lambda_{max})^{-1}$, тогда как растяжение листовой заготовки при термоформовании — это, скорее, обратимая упругая деформация, как считают Шмидт и Карли [24].

Изготовление полой цилиндрической заготовки

Как с точки зрения экономичности процесса, так и с точки зрения точности конечных размеров изделия следует контролировать форму и толщину заготовки по всей ее длине в процессе ее изготовления и перед смыканием формы. В том случае, когда степень вытяжки в процессе выдувного формования одинакова по всей длине, толщина заготовки должна быть постоянной. Если же степень вытяжки в разных местах различна, то заготовка должна быть толще в тех местах, где степень вытяжки больше. Только при этих условиях можно получить изделия требуемой прочности при его минимальной массе.

Необходимо также тщательно контролировать наружный диаметр трубки, не только потому, что он влияет на однородность толщины изделия, но и еще по двум причинам. Во-первых, ширина «дна» изделия ($\pi D_{\text{заготовки}}/2$) не должна превышать диаметр формы, иначе будут возникать препятствия смыканию формы. Во-вторых, если изделие имеет ручку, то половина диаметра дна должна быть больше расстояния от изделия до внешнего края ручки, поскольку формирование ручки происходит до заметного растяжения заготовки в радиальном направлении. Вследствие колебаний объемного расхода при экструзии заготовки и действия силы тяжести диаметр и толщина заготовки вдоль оси оказываются неодинаковыми. Более того, эти параметры очень трудно контролировать и практически невозможно точно предсказать, используя результаты основных реологических измерений. Поэтому для практических целей приходится использовать приближенные методы расчета.

Обратимся к рис. 13.25 и определим отношение толщины заготовки $h_p(z)$ к радиусу $R_p(z)$ и к объемному расходу. Если угол входа в экструзионную головку для формования заготовки θ равен нулю, то в принципе можно оценить толщину заготовки по данным, полученным в экспериментах по разбуханию расплава, выдавливаемого через капилляр при том же напряжении сдвига на стенке. Но в таком случае нужно принимать во внимание следующие соображения. Первое — скорость течения (а следовательно, напряжение сдвига) изменяется во времени. И второе — только самый начальный участок заготовки характеризуется полной величиной разбухания экструдата; остальная часть заготовки под влиянием силы тяжести подвергается действию постоянного растягивающего напряжения, которое препятствует разбуханию и вызывает продольную деформацию. В первое время эта деформация носит чисто высокоэластический характер.

Во избежание провисания заготовок для их изготовления используют ПЭВП, имеющий очень высокую молекулярную массу. Когсвелл [33] установил, что для некоторых полимеров (даже при больших размерах заготовки) 70 % деформации «провисания» в течение 8 с составляет полностью обратимая деформация. Кроме того, он разработал приближенный способ оценки уменьшения площади поперечного сечения и изменения толщины заготовки (и соответствующего ее удлинения) под действием силы тяжести. В связи с наличием значительных инерционных сил возникает еще одна проблема: «подпрыгивание» заготовки при резком снижении скорости экструзии, особенно заготовок больших размеров. Эта проблема имеет важное практическое значение, поскольку от степени «подпрыгивания» заготовки зависит ее длина в момент смыкания формы.

При $\theta > 0$ (см. рис. 13.25) течение в конической части кольцевого канала отличается от течения в канале вискозиметра. Поэтому результаты оценки разбухания экструдата при экспериментах на капиллярном вискозиметре не коррелируют с экспериментальными значениями $h_p(z)$. Еще труднее предсказать радиус цилиндрической заготовки $R_p(z)$, поскольку он зависит не только от особенностей течения расплава внутри экструзионной головки, но также от сил, действующих на заготовку (модуля упругости и, вероятно, продольной вязкости). Миллер [34] пытался найти корреляцию между величиной R_f/R_1, отношением конечного радиуса заготовки к радиусу выходящей из фильеры трубки и структурными и реологическими свойствами ряда образцов ПЭВП. Однако никакой корреляции ему установить не удалось.

Шаул, Хеннон и Виссбрун [35] исследовали другую проблему, связанную с изготовлением заготовки, — образование «гофр» или «фалд». На выходе из экструзионной головки цилиндрическая заготовка имеет совершенно гладкую поверхность, но на некотором расстоянии от выхода из головки (или через некоторое время) на поверхности заготовки появляются продольные складки (рис. 15.13), слипающиеся под действием собственного веса. Образование складок

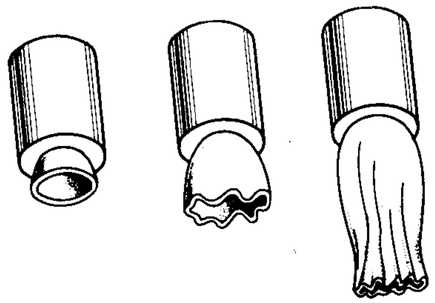


Рис. 15.13. Гофрирование цилиндрической заготовки.

на заготовке зависит от толщины ее стенки и угла захода в экструзионную головку (бо́льшая гравитационная составляющая и бо́льшая величина плеча, на котором она действует).

Относительно влияния свойств расплава можно сказать следующее: увеличение прочности расплава* или повышение скорости экструзии (что повышает модуль упругости расплава и оставляет меньше времени для развития пластической деформации) способствует складыванию. Высказанные здесь соображения подтверждаются экспериментальными данными [35].

Не имея возможности решить проблему формования цилиндрической заготовки, используя фундаментальные реологические характеристики расплава, Виссбрун [35] пошел по пути эмпирического решения этой задачи. Он экспериментально оценил четыре основных свойства заготовки при различных значениях двух основных технологических параметров выдувного формования — максимального перепада давления и зазора кольцевой фильеры. Полученные результаты были представлены в виде поверхностей отклика, соответствующих конечному диаметру заготовки, массе изделия (бутыли), стойкости к дроблению расплава и складчатости. Определив минимально допустимые уровни значений всех свойств (поместив четыре кривые «допустимых уровней» на один график), можно получить «операционные кривые», представленные на рис. 15.14. Следует подчеркнуть, что результаты такого рода специфичны для каждой системы полимер — заготовка. Жирная линия на рис. 15.14 ограничивает область допустимых значений давления экструзии заготовки и зазоров кольцевого канала для конкретного изделия. Отметим, что область приемлемых значений давления и зазора в кольцевой фильере расположена вне зоны дробления расплава (см. разд. 13.2).

Возвращаясь к вопросам профилирования заготовки, т. е. к оценке влияния вариаций величины зазора экструзионного канала на интенсивность изменения толщины заготовки, обратимся к рис. 13.25. При осевом перемещении вниз на Δz сердечника кольцевого канала внутренний радиус ρ_{ii} в положении z_i (при $\alpha = 0$) уменьшается на

$$\Delta\rho_{ii} = \Delta z \sin\theta \qquad (15.5\text{-}1)$$

* Прочность расплава или усилие вытяжки — это сила, измеренная при вытяжке расплава, выходящего из сопла вискозиметра постоянного расхода. Исследования проводили как в изотермическом [36], так и в неизотермическом режиме. В последнем случае, когда выходящий пруток охлаждается на воздухе, усилие растяжения почти не зависит от скорости отбора, а зависит от энергии активации течения. Виссбрун [38] предположил, что усилие растяжения может быть связано с установившимся значением удлинения, но не единственно с ним. Часто оно коррелирует с таким технологическим параметром, как диаметр заготовки [35].

Это перемещение влияет на результаты расчета по уравнению (13.5-6), определяющему конструкционные параметры головки, поскольку меняется отношение радиусов β, а также поправочный коэффициент $F(n, \beta_i)$. Допуская для простоты, что течение в коническом кольцевом канале аналогично течению под давлением между параллельными пластинами, можно использовать формулы, приведенные в табл. 13.1 (для степенной модели течения), где $H = (\rho_{0i} - \rho_{ii})$, а $q = Q/\pi(R_{0i} + R_{ii})$. Следовательно, получим:

$$q = \frac{H^2}{2(s+2)}\left[\frac{H\cos\theta}{2m}\left(-\frac{dP}{dz}\right)\right]^s \qquad (15.5\text{-}2)$$

Здесь градиент давления в направлении течения $(-\cos\theta dP/dz)$ заменен перепадом давления. Из табл. 13.1 следует, что скорость сдвига на стенке равна:

$$\dot\gamma_w = \left[\frac{H\cos\theta}{2m}\left(-\frac{dP}{dz}\right)\right]^s \qquad (15.5\text{-}3)$$

Объединив выражения (15.5-2) и (15.5-3), можно выразить $\dot\gamma_w$ через q и H:

$$\dot\gamma_w = 2(s+2)\,q/H^2 \qquad (15.5\text{-}4)$$

Теперь определим влияние перемещения сердечника кольцевого канала на расстояние, равное толщине заготовки, при постоянном перепаде давления. Прежде всего заготовка расширится на величину $\Delta H = \Delta\rho_{ii} = \Delta z\sin\theta$, причем расширится тем больше, чем больше откроется канал. Согласно выражению (15.5-2), увеличится также объемный расход. Кроме того, поскольку расплав подвержен разбуханию, степень разбухания тоже изменится. В соответствии с выражением (15.5-3) скорость сдвига на стенке с увеличением H возрастает, а с ростом скорости сдвига усиливается разбухание. Следовательно, степень разбухания станет больше той, которая была до перемещения сердечника*.

Приведенный анализ изменения продольных размеров заготовки носит весьма приближенный характер. На практике закон перемещения дорна должен быть определен для каждого конкретного случая опытным путем.

* Из результатов капиллярной вискозиметрии никаких количественных выводов по разбуханию вытекающего из конического диффузора расплава делать нельзя, поскольку течение в конической части кольцевого канала имеет сложный и невискозиметрический характер.

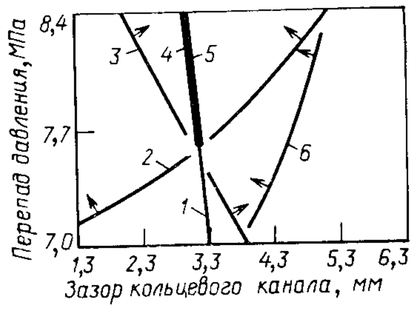


Рис. 15.14. «Операционная диаграмма» для ПЭВП марки А-60-70 (стрелками обозначены области, где возможно проведение процесса выдувного формования; жирная линия — операционная линия для данной комбинации полимер—изделие—технологический режим);

1 — неприемлемый режим; *2* — дробление расплава; *3* — гофрирование 3+; *4* — допустимый режим; *5* — бутыль массой 90 г; *6* — цилиндрическая заготовка диаметром 12,7 см.

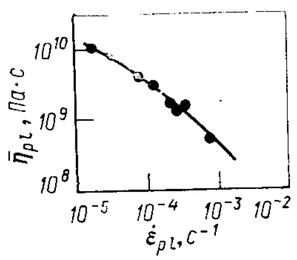


Рис. 15.15. Зависимость вязкости при плоском растяжении от скорости растяжения для высокомолекулярного полиизобутилена.

Раздув цилиндрической заготовки

На практике заготовку раздувают быстро, но при такой скорости, которая бы не приводила к разрыву ее стенок при расширении. Принято считать, что собственно раздув — менее ответственная процедура, чем изготовление заготовки. Денсон [39] дал приближенное описание процесса раздува цилиндрической заготовки с постоянным радиусом R_i и толщиной h_i до размеров R_0 и h_0. При этом были использованы следующие допущения: а) течение представляет собой плоскую вытяжку [см. выражения (6.8-7) и (6.8-8), где «1» — это θ-направление, «2» — толщина, а «3» — зафиксированное z-направление]; б) течение изотермическое; в) $h/R \ll 1$, так что «окружное» напряжение $\tau_{00} = -[PR(t)/h(t)]$. Как следует из экспериментальных данных, приведенных на рис. 15.15 для ПИБ, вязкость при плоском растяжении $\bar{\eta}_{pl}$ при очень малых скоростях растяжения можно выразить следующим образом:

$$\bar{\eta}_{pl} = K(\dot{\varepsilon}_{pl})^{n-1} \qquad (15.5\text{-}5)$$

Следовательно

$$\tau_{\theta\theta} = -\frac{PR(t)}{h(t)} = -K(\dot{\varepsilon}_{pl})^{n-1}(\dot{\varepsilon}_{pl}) \qquad (15.5\text{-}6)$$

Поскольку

$$\dot{\varepsilon}_{pl} = \frac{1}{R(t)}\frac{dR(t)}{dt} \qquad (15.5\text{-}7) \quad \text{и} \quad V = 2\pi R(t)h(t)L = \text{const} \qquad (15.5\text{-}8)$$

то

$$dR/dt = CP^sR^{2s+1} \qquad (15.5\text{-}9) \qquad \text{где} \quad C = \left(\frac{2\pi L}{VK}\right)^s \qquad (15.5\text{-}10)$$

С помощью выражения (15.5-9) можно в любой момент времени рассчитать радиус при любом значении постоянного или зависящего от времени давления. Например, при $P = \text{const}$ время раздува заготовки равно:

$$t = \frac{1}{2sCP^s}\left[\left(\frac{1}{R_i}\right)^{2s} - \left(\frac{1}{R_0}\right)^{2s}\right] \qquad (15.5\text{-}11)$$

Приведенный выше анализ основан на предположении, что поведение цилиндрической заготовки описывается выражениями (15.5-5) и (15.5-6). Как показано в разд. 6.8, вязкое течение полимера возможно только, если скорость растяжения ниже критической, равной $\dot{\varepsilon} = (2\lambda_{max})^{-1}$. Поскольку скорости растяжения в процессе раздува велики, то анализ Денсона [39] справедлив лишь для высоких температур расплава, когда времена релаксации малы.

Тем не менее в выдувных изделиях (контейнерах) в направлении θ обнаруживается значительная ориентация, из чего следует, что нужно принимать в расчет и высокоэластические деформации, возникающие в процессе растяжения.

Охлаждение заготовки

Проблема охлаждения заготовки и связанного с ним удлинения продолжительности цикла выдувного формования возникает главным образом тогда, когда конечная толщина заготовки слишком велика. При изготовлении тонкостенных выдувных изделий форму открывают тогда, когда затвердевает и легко отделяется от изделия «подвижный знак». Поэтому затвердевание подвижного знака может служить контрольным моментом стадии охлаждения изделия. Важно отметить, что при быстром раздуве даже очень тонкостенных изделий может происходить интенсивная кристаллизация полимера. Вот почему ПЭВП, кристаллизующийся с высокой скоростью, — — гораздо более подходящий для выдувного формования материал, нежели аморфные некристаллизующиеся полимеры.

Для охлаждения толстостенных выдувных изделий требуется продолжительное время. Поэтому важно так вести процесс раздува и так подбирать давление, чтобы все участки изделия, требующие охлаждения, плотно прилегали к холодным стенкам формы, обеспечивая интенсивный отвод тепла. Кроме того, можно охлаждать с помощью газа, используемого для раздува. Если раздутую заготовку представить в виде неограниченной плоской пластины, то для расчета температурного поля можно воспользоваться методами, описанными в разд. 9.4.

Затвердевание цилиндрических выдувных изделий происходит при преимущественной молекулярной ориентации в θ-направлении. Если ориентация слишком велика, то можно ожидать образования зародышей кристаллизации в z-направлении. В толстостенных выдувных изделиях из кристаллизующихся полимеров ориентация может быть обнаружена только в пристенном слое.

В гл. 1 коротко упоминалось об успешной попытке формования двухосно-ориентированных выдувных цилиндрических контейнеров, в частности бутылей. Технология изготовления таких изделий состоит в следующем: цилиндрическую заготовку сначала растягивают, а затем быстро раздувают в радиальном направлении. При этом важно соблюсти продольную температурную однородность, иначе может произойти разрыв стенки. Кроме того, температура (средняя по толщине заготовки) может лишь на несколько градусов превышать T_g для аморфных полимеров, используемых обычно для этих целей. Времена релаксации расплава при такой низкой температуре больше времени, необходимого для охлаждения материала, в результате чего происходит принудительная ориентация и структурирование полимера. Таким образом, используя способность полимеров к структурированию в процессе переработки, удается изготавливать легкие ударопрочные бутыли.

Задачи

15.1. **Уравнения переноса для неизотермического формования волокна.** Используя уравнения равновесия моментов количества движения и энергетического баланса, выведите выражения (15.1-1) и (15.1-2), описывающие неизотермическое формование волокон из полимерного расплава.

Поясните принятые допущения. Определите: природу коэффициента F_D и его вклад в уравнение равновесия моментов количества движения; относительный вклад силы тяжести (используйте реальные значения $\bar{\eta}$ и $\dot{\varepsilon}$); вид полного уравнения (15.1-2) и его вид без учета радиальных градиентов температуры.

Какие дополнительные трудности возникают при решении этой задачи с учетом радиального градиента температуры?

15.2. **Оценка величины T ($r = 0$, t) при формовании волокон из расплава.** Используя значения $T(x_1, \alpha t)$, рассчитайте распределение температуры вдоль волокна, вытягиваемого из расплава ПЭВП, выходящего из фильеры при температуре 240 °С (рис. 15.16). Скорость отбора 50 м/мин, массовый расход 1,93 г/мин, расстояние от плоскости фильеры 50 см (см. рис. 15.2).

Предположите, что не происходит фазовых превращений, коэффициент теплоотдачи равен 42 Дж/(м²·с·К), $k = 0{,}336$ Дж/(м·с·К), $\rho = 0{,}75$ г/см³, $C_p = 2{,}1$ Дж/г и средняя температура охлаждения 25 °С.

Какой можно сделать вывод о соотношении величин dT/dr и dT/dz? Повторите расчет для более короткого расстояния от фильеры (например, 10 см).

15.3. **Кинематика процесса формования пленки раздувом *.** Используя координаты ξ_i, связанные с внутренней поверхностью пузыря, и полагая $v_2 = d\delta/dt$ при $\xi_2 = \delta$ и $v_2 = 2v\ (dR/dt)$, рассчитайте неравные нулю компоненты $\dot{\gamma}$ для течения, описываемого уравнением (15.2-1), в системе координат, показанной на рис. 15.17. Примите $\delta/R \ll 1$.

15.4. **Термоформование чашки.** В Примере 15.1. приведен расчет распределения толщины плоского листа, подвергаемого термоформованию в конической форме. Рассмотрите процесс формования чашки диаметром 6 см и высотой 10 см из листа ударопрочного полистирола толщиной 1,5 мм. Подобно тому как это сделано в Примере 15.1, выведите выражение для распределения толщины стенок чашки. Сделайте следующие допущения: свободный пузырь имеет сферическую форму до тех пор, пока его вершина не достигнет дна формы; как только пузырь коснется стенок формы, деформация его прекращается; толщина свободного пузыря в любой момент его деформирования пространственно однородна. Заполнение углов формы, после того как

* *S. Middleman*. Fundamentals of Polymer Processing, McGraw-Hill, New York, 1977, Chapter 10.

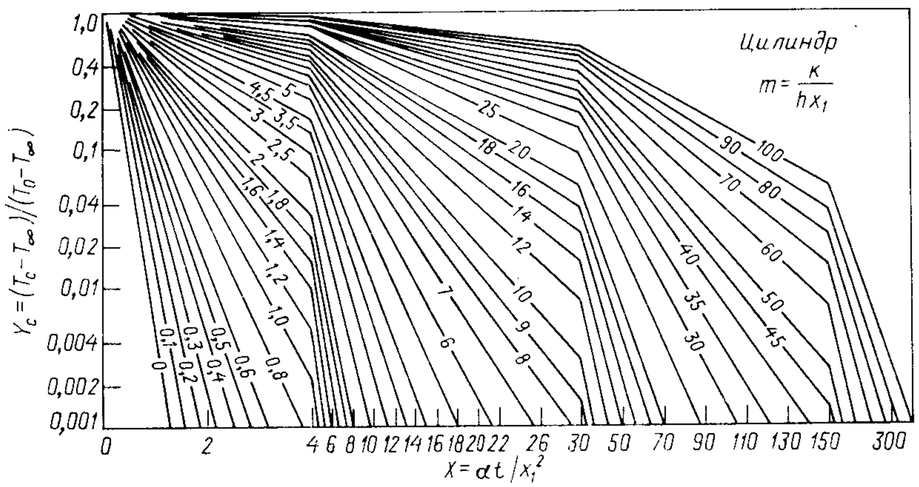


Рис. 15.16. Номограмма зависимости безразмерной температуры Y_c от критерия Фурье X при охлаждении волокна. Числа у кривых — значения критерия Био.

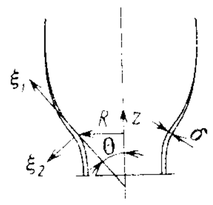


Рис. 15.17. Схема раздува рукавной пленки.

пузырь коснулся ее дна, происходит путем деформации сферических участков пузыря гораздо меньших радиусов с центрами, перемещающимися по линии, соединяющей центр начального пузыря с вершиной угла.

15.5. **Уравнения равновесия для рукавной пленки.** Выведите уравнения равновесия сил (15.2-6) и (15.2-7) для рукавной пленки. Два главных радиуса кривизны равны соответственно:

$$R_C = -R\left[1 + \left(\frac{dR}{dz}\right)^2\right]^{1/2} = \frac{R}{\cos\theta}$$

$$R_L = -\frac{\left[1 + \left(\frac{dR}{dz}\right)^2\right]^{3/2}}{d^2R/dz^2} = -\frac{\sec^3\theta}{d^2R/dz^2}$$

(R и θ изображены на рис. 15.17).

15.6. **Деформация рукавной пленки при ее складывании с помощью направляющих пластин и тянущих роликов *.** В процессе формования раздувом пленочный рукав, пройдя через ряд направляющих валков, образующих сходящиеся поверхности, постепенно сплющивается и затем складывается с помощью тянущих роликов. В процессе складывания и прохождения через тянущие ролики пленка подвергается деформации, величина которой зависит от угла θ в плоскости поперечного сечения рукава. Деформация происходит вследствие того, что каждый продольный элемент пленки, характеризующийся своим значением θ, проходит расстояние $L(\theta)$, различное для разных точек сплющиваемой поверхности рукава и определяемое расстоянием от плоскости сечения пузыря на входе в зону сплющивания до соответствующей точки касания рукава с поверхностью направляющего ролика. Выведите уравнение деформации. Какое влияние оказывает эта деформация на процесс намотки пленки после разрезания рукава?

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. F. Mark*, in Rheology, Vol. 4, F. R. Eirich, ed., Academic Press, New York, 1969, Chapter 7.
2. *S. Kase and T. Matsuo*, «Studies on Melt Spinning. I. Fundamental Equations on the Dynamics of Melt Spinning», J. Polym. Sci., Part A, **3**, 2541 (1965).
3. *Чанг Дей Хан*, Реология в процессах переработки полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1979. (а) гл. 8; (в) раздел 12.3.1.
4. *M. E. Morrison*, «Numerical Evaluation of Temperature Profiles in Filaments Undergoing Solidification», Am. Inst. Chem. Eng. J., **16**, 57 (1970).
5. *J. E. Spruiell and J. L. White*, «Structure Development During Polymer Processing: Studies of Melt Spinning of PE and PP», Polym. Eng. Sci., **15**, 660 (1975).
6. *J. R. Dees and J. E. Spruiell*, «Structure Development During Melt Spinning of Linear Polyethylene Fibers», J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1053 (1974).
7. *C. J. S. Petrie and M. M. Denn*, «Instabilities in Polymer Processing», Am. Inst. Chem. Eng. J., **22**, 209 (1976).
8. *J. C. Miller*, Soc. Plast. Eng. Trans., **3**, 134 (1963).
9. *S. Kase*, «Studies on Melt Spinning. IV. On the Stability of Melt Spinning», J. Appl. Polym. Sci., **18**, 3279 (1974).
10. *J. L. White and Y. Ide*, «Instabilities and Failure in Elongational Flow and Melt Spinning of Fibers,» J. Appl. Polym. Sci., in press.
11. *G. F. Cruz-Saenz, G. J. Donnelly, and ;C. B. Weinberger*, «Onset of Draw Resonance During Isothermal Melt Spinning», Am. Inst. Chem. Eng. J., **22**, 441 (1976).
12. *J. R. A. Pearson and Y. T. Shah*, «Stability Analysis of the Fiber Spinning Process», Trans. Soc. Rheol., **16**, 519 (1972).

* *William Arruda*, private communication.

13. *R. J. Fisher and M. M. Denn*, «Finite Amplitude Stability and Draw Resonance in Isothermal Melt Spinning», Chem. Eng. Sci., **30**, 1129 (1975).
14. *I. J. Chen, G. E. Hagler, L. E. Abbott, D. C. Bogue, and J. L. White*, «Interpretation of Tensile and Melt Spinning Experiments in LDPE and HDPE», Trans. Soc. Rheol., **16**, 472 (1972).
15. *G. Vassilatos*, «On the Stability of Drawdown of Polymer Melts», Paper presented at the 68th Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers, Los Angeles, 1975.
16. *J. R. A. Pearson and Y. T. Shah*,«On the Stability of Isothermal and Nonisothermal Fiber Spinning of Power Law Fluids», Ind. Eng. Chem. Fundam., **13**, 134 (1974).
17. *J. R. A. Pearson and C. J. S. Petrie*, «The Flow of a Tubular Film. Part. I. Formal Mathematical Representation», J. Fluid Mech., **40**, 1 (1970).
18. *C. J. S. Petrie*, «A Comparison of Theoretical Predictions with Published Experimental Measurements on the Blown Film Process», Am. Inst. Chem. Eng. J., **21**, 275 (1975).
19. *W. Ast*, «Der Abkählvorgang bein Herstellen von Blasfolien aus Polyäthylen Niedriger Dichte», Kunststoffe, **63**, 427 (1973).
20. *C. D. Han and J. Y. Park*, «Studies on Blown Film Extrusion. II. Analysis of the Deformation and Heat Transfer Processes», J. Appl. Polym. Sci., **19**, 3277 (1975).
21. *C. D. Han and J. Y. Park*, «Studies on Blown Film Extrusion. I. Experimental Determination of Elongational Viscosity», J. Appl. Polym. Sci., **19**, 3257 (1975).
22. *C. D. Han and J. Y. Park*, «Studies on Blown Film Extrusion. III. Bubble Instability», J. Appl. Polym. Sci., **19**, 3291 (1975).
23. *G. Menges and W. O. Predöhl*, «Certain Aspects of Film Blowing of LDPE», Polym. Eng. Sci., **15**, 394 (1975).
24. *L. R. Schmidt and J. F. Carley*, «Biaxial Stretching of Heat Softened Plastic Sheets: Experiments and Results», Polym. Eng. Sci., **15**, 51—62 (1975).
25. *T. Alfrey, Jr.*, «Fabrication of Thermoplastic Polymers», Appl. Polym. Symp. No. 17, 3—24 (1971).
26. *J. Finger*, Akad. Wiss. Wein. Sitzber., **103**, 1073 (1894).
27. *R. S. Rivlin*, Phil. Trans. Roy. Soc., **A240**, 459 (1948).
28. *T. Alfrey, Jr.*, in Applied Polymer Science, J. K. Craver and R. W. Tess, ed., American Chemical Society, Washington, D. C., 1975, Chapter 5, «Structure — Property Relations in Polymers», p. 51.
29. *N. Rosenzweig*, «Process Simulation of Thermoplastic Sheet Forming», M. S. thesis, Department of Chemical Engineering, Technion—Israel Institute of Technology, Haifa, 1975. See also N. Rosenzweig, M. Narkis and Z. Tadmor, «Wall Thickness Distribution in Thermoforming», Submitted to Polym. Eng. Sci., 1978.
30. *M. A. Sheryshev et al.*, Sov. Plast., No. 11, 33 (1970).
31. *C. D. Denson and R. J. Gallo*, «Measurements on the Biaxial Extension Viscosity of Bulk Polymers: The Inflation of a Thin Sheet», Polym. Eng. Sci., **11**, 174 (1971).
32. *W. A. Nietzert*, Plasterarbeiter, **18**, 316 (1967).
33. *F. N. Cogswell, P. C. Webb, J. C. Weeks, S. G. Maskell, and P. D. R. Rice*, «The Scientific Design of Fabrication Processes: Blow Molding», Plast. Polym., **39**, 340 (1971).
34. *J. C. Miller*, «A Rheological Product Problem in Blow Molding», Trans. Soc. Rheol., **19**, 341 (1975).
35. *J. S. Schaul, M. J. Hannon, and K. F. Wissbrun*, «Analysis of Factors Determining Parison Properties in High Shear Rate Blow Molding», Trans. Soc. Rheol., **19**, 351 (1975).
36. *G. M. Fehn*, «Steady-State Drawing of Polymer Melts», J. Polymer Sci., **6**, 247 (1938).
37. *A. Bergonzoni and A. J. DiGresce*, Polym. Eng. Sci., **6**, 50 (1966).
38. *K. F. Wissbrun*, «Interpretation of the Melt Strength Test», Polym. Eng. Sci., **13**, 342 (1973).
39. *C. D. Denson*, «Implications of Extensional Flows in Polymer Fabrication Processes», Polym. Eng. Sci., **13**, 125 (1973).

Глава 16

КАЛАНДРОВАНИЕ

16.1. Процесс каландрования

Краткое описание процесса каландрования приведено в разд. 1.1. Число валков каландра определяется особенностями перерабатываемого материала и видом изделия. Резины обычно каландруются на двухвалковых каландрах. Четырехвалковые каландры применяют для двухсторонней обкладки ткани (рис. 16.1, *а*). При каландровании термопластов для получения листов с гладкой поверхностью также используют четырехвалковые каландры (рис 16.1, *б* и *в*). В последнем случае полимер проходит через три межвалковых зазора. Проходя через первый зазор, материал поступает на каландр; второй зазор осуществляет дозирование полимера, а в третьем зазоре формируется каландруемый лист и происходит его калибровка и отделка [1]. Используются также и пятивалковые каландры с различным расположением валков. Переход каландруемого полимера с одного валка на другой осуществляется за счет подбора разности окружных скоростей, температур и полировки поверхностей валков [2]. Если окружная скорость валков одинакова, ширина листа увеличивается после каждого зазора пропорционально уменьшению толщины листа.

Производительность каландрового агрегата, если ее не лимитирует мощность смесительного и питающего оборудования, определяется в основном размерами и требованиями к качеству поверхности каландруемого изделия, а также характеристиками полимера [1]. Толстые пленки (толщиной 0,25 мм) можно без особых затруднений получить при линейной скорости 60 м/мин. Если пленки подвергаются последующей обработке (например, покрытию, гравировке), то скорость можно увеличить еще больше. Однако при выпуске жестких листов с полированной поверхностью приходится

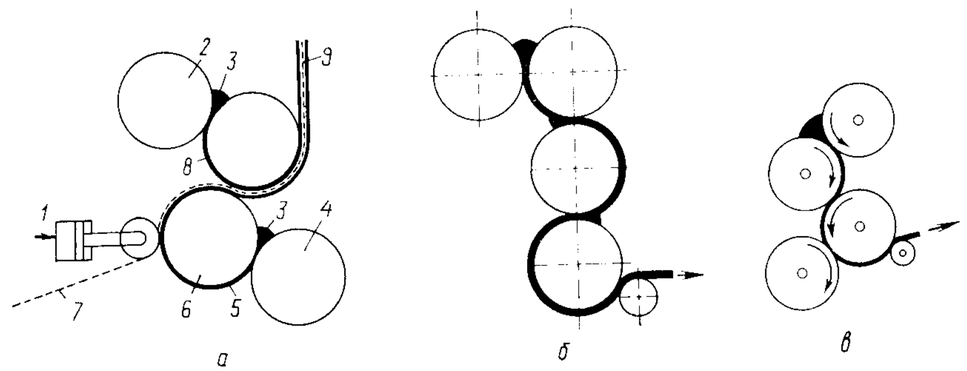


Рис. 16.1. Схема каландров:

а — четырехвалковый наклонный Z-образный каландр для двусторонней обкладки шинного корда (*1* — гидравлический цилиндр; *2* — верхний внешний валок; *3* — запас резиновой смеси; *4* — нижний внешний валок; *5* — нижнее полотно; *6* — нижний внутренний валок; *7* — подлежащий обкладке корд; *8* — верхнее полотно; *9* — корд, обложенный резиной с двух сторон); *б* — четырехвалковый перевернутый L-образный каландр; *в* — четырехвалковый Z-образный каландр.

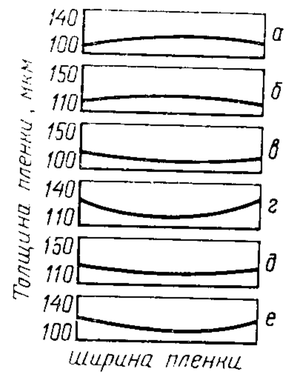


Рис. 16.2. Влияние перекрещивания и контризгиба валков на разнотолщинность пленок в каландре с валками длиной 1,8 м:

а — перекрещивание и контризгиб отсутствуют; *б* — перекрещивание, 4 мм; контризгиб отсутствует; *в* — перекрещивание 8 мм; контризгиб отсутствует; *г* — перекрещивание 12 мм; контризгиб отсутствует; *д* — контризгиб усилием 100 кН, перекрещивание отсутствует; *е* — контризгиб усилием 160 кН, перекрещивание отсутствует.

значительно снижать скорость — до 10—35 м/мин. Скорость каландрования тонких эластичных пленок может достигать 100 м/мин на валках и 125 м/мин на приемном устройстве. Более высокая скорость закатки вызвана применением продольной вытяжки, способствующей получению тонких пленок — 0,04 мм и меньше (такие тонкие пленки не удается отделить от валка).

Диаметр валков современных каландров достигает 90 см, длина — 250 см, производительность — 4000 кг/ч.

Температура поверхности валков регулируется с высокой точностью. Для этого применяют валки с просверленными по периферии каналами, по которым циркулирует термостатирующая жидкость.

Каландрование обычно используют для формования пленки из термопластов с высокой вязкостью расплава. Этот процесс особенно удобен для переработки полимеров, склонных к термодеструкции или содержащих значительные количества твердых добавок. Такая возможность является следствием способности каландра транспортировать большие количества расплава при незначительном уровне диссипации механической энергии (по сравнению с экструзией). Толщина каландруемого изделия должна быть одинаковой в продольном и поперечном направлениях. Любые изменения зазора, возникающие вследствие неправильной геометрии зазора, обусловленной неверной установкой, температурным расширением или прогибом валка, приводят к поперечной разнотолщинности.

Эксцентриситет поверхности валков относительно подшипниковых цапф, вибрация валков и неравномерное питание приводят к возникновению продольной разнотолщинности. Если зазор между неподвижными валками имеет правильную прямоугольную форму, то при работе каландра этот зазор искажается в результате прогиба валков под действием распорных усилий. Каландруемое изделие при этом оказывается толще в середине и тоньше по краям (рис. 16.2). Для компенсации прогиба валков обычно применяют три метода: бомбировку, перекрещивание валков и контризгиб валков.

При бомбировке диаметр валка в центральной части делают несколько бо́льшим диаметра его на краях. В принципе соответствующим подбором диаметра валка можно полностью компенсировать прогиб валка, но только для какого-то одного конкретного технологического режима.

Перекрещивание и контризгиб валков позволяют изменить степень компенсации. Перекрещивание валков обеспечивает увеличение зазора на концах валка и в какой-то мере аналогично применению валков с бомбировкой. При контризгибе к обоим концам валка прикладываются изгибающие моменты. С этой целью на каждом конце устанавливают дополнительный подшипник, на который действует изгибающее усилие, изменяющееся в зависимости от величины распорных усилий. Влияние изменений степени перекрещивания и контризгиба валков на разнотолщинность каландруемой пленки показано на рис. 16.2. Очевидно, что для правильного выбора метода компенсации необходимо знать распределение давлений в зазоре между валками.

Необходимость точного поддержания температуры валков и строгого регулирования величины зазора лишний раз указывает на сильную зависимость качества изделия от малых вариаций технологических параметров. Неудивительно, что время выхода на установившийся режим каландровой линии может быть весьма значительным, достигая в отдельных случаях нескольких часов. Поэтому наилучшие результаты дает безостановочная эксплуатация каландровых линий в течение длительного времени.

16.2. Математическое моделирование каландрования

Исчерпывающая математическая модель процесса каландрования должна была бы состоять из описания гидродинамики движения расплава между валками при одновременном рассмотрении деформации валков под действием распорных усилий, описания теплопередачи в каландруемом полимере и металлических валках и описания изменений в структуре материала под действием продольной вытяжки. С учетом реологических характеристик полимера, условий питания и технологических параметров (таких, как температура и частота вращения валков, величина зазора между валками, степень перекрещивания и контризгиба валков) такая модель позволила бы рассчитать истинную картину течения в зазоре, определить изменение ширины каландруемого изделия при его прохождении через зазор, установить поперечную разнотолщинность изделия, рассчитать распределение температур в изделии и оценить влияние этих факторов как на переход каландруемой пленки к тому или иному валку, так и на возникновение нестабильных режимов работы.

Такая модель помогла бы конструктору в правильном выборе размера валков, величины максимального зазора, бомбировки валков, степени перекрещивания и контризгиба, а также способствовала бы корректному выбору технологических режимов, обеспечивающих заданную производительность при высоком качестве изделия.

Первый шаг на пути создания такой модели (см. разд. 5.2) состоит в построении ясной количественной картины движения полимера между валками. Вязкоэластический полимер подается в первый зазор в виде лент. Расплав собирается в центральной части зазора и

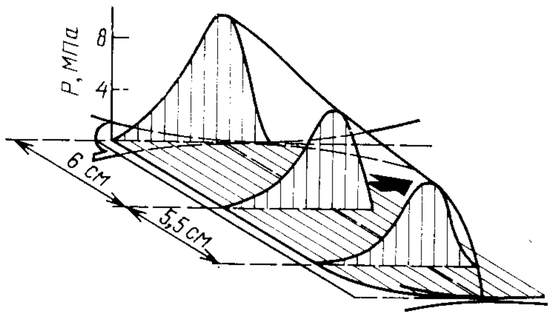


Рис. 16.3. Профили давлений в зазоре каландра на разном расстоянии от оси симметрии при каландровании непластифицированного ПВХ (вестолит Z-1877); окружная скорость валков 0,05 м с, температура валков 185 °С, диаметр валков 0,3 м, длина валков 0,5 м.

одновременно течет через зазор между валками и вдоль зазора к краям валков. Вынужденное течение приводит к возникновению градиентов давления в продольном (по ходу каландруемого материала) и поперечном направлениях. Экспериментальное исследование процесса каландрования ПВХ и ПС, проведенное Ункрюером [3], подтвердило наличие такого распределения давлений. Пространственное распределение давлений в зазоре между валками показано на рис. 16.3. В результате в зазоре между валками возникает сложное трехмерное течение, формирующее поток, свободную поверхность которого трудно определить заранее. Поперечное течение существует во всем зазоре. Соответствующий расход по мере уменьшения зазора уменьшается. Так, на участке малого зазора расход в направлении каландрования во много раз превышает расход в поперечном направлении.

По мнению Маршалла [2], поперечное течение фактически ограничивается областью входа, простирающейся от входа в зазор до сечения максимального давления. Фактическое течение в области зазора оказывается еще сложнее из-за изменений площади зазора, вызванных бомбировкой, прогибом и контризгибом валков. Все эти факторы, вместе взятые, должны обеспечивать такое распределение потоков в зазоре, которое приводит к одинаковому удельному расходу по всей ширине валка. Даже самые незначительные изменения в продольном распределении давлений приводят к заметным локальным изменениям толщины каландруемого полотна.

Эта качественная картина хорошо объясняет причину последних усовершенствований, проведенных в процессе каландрования. Применение питающего экструдера, на котором устанавливается простая листовальная головка, позволяет равномерно подавать материал по всей ширине зазора питающей пары валков. Такая листовальная головка, следовательно, играет роль первого зазора, который при прежней системе питания распределял материал и подавал его более или менее равномерно ко второму зазору.

Назначение второго и третьего зазоров состоит в дальнейшем уменьшении толщины и неравномерности расхода как в продольном, так и в поперечном направлении. Во всех зазорах вращающиеся запасы играют роль аккумуляторов, которые могут скомпенсировать и сгладить небольшие колебания расхода. Таким образом, четкое различие между назначением всех трех зазоров отсутствует. Каждый из зазоров «дозирует» объемный расход, уменьшает толщину листа и сглаживает колебания по толщине. Ясно, что получить строгое описание такого трехмерного течения, учитывающего всю сложную геометрию потока (переменные размеры зазора в двух направлениях), для жидкостей, обладающих сложным реологическим поведением, далеко не просто. Насколько известно, таких исчерпывающих моделей до сих пор не только не было никем предложено, но никто и не пытался их получить.

В большинстве описанных в литературе моделей исходят из довольно ограниченной одномерной модели Гаскелла [4], детально рассмотренной в разд. 10.5 и 11.8. Напомним, что, для того, чтобы воспользоваться этой моделью, необходимо знать координату точки отрыва листа от валка X_1 (X_1 однозначно связано с координатой точки входа в зазор X_2). Это равнозначно априорному знанию величины $2H_1$ — толщины каландруемого листа на выходе из зазора, которая при заданной объемной производительности Q зависит от ширины листа W_1:

$$Q = 2H_1W_1U \qquad (16.2\text{-}1)$$

где U — окружная скорость валка.

Однако одномерная модель не позволяет определить W_1, поскольку она исходит из представления о валках бесконечной ширины. Поэтому, как отметил Мак-Келви, величину X_1 (или H_1) надо определять из опыта [5]. Это, разумеется, существенно ограничивает предсказательную возможность модели. Для устранения этого ограничения модель должна учитывать рассмотренное выше поперечное течение.

Этим, однако, не исчерпываются недостатки модели Гаскелла. Как уже отмечалось в разд. 10.5, она не в состоянии описать наблюдаемую экспериментально картину течения в области входа, поскольку в ней не учитывается влияние поступающего в зазор расплава на движение материала во вращающемся запасе. Модель не учитывает также аномалию вязкости и нормальные напряжения. Вследствие этого, как показали работы Бергена и Скотта, Инкюрса и др. [6,3], распределение давлений, которое предсказывает модель Гаскелла, не совпадает с экспериментальными данными (см. разд. 10.5). Следуя методу Гаскелла, многие исследователи пытались усовершенствовать его модель. В большинстве случаев эти усилия сводились к введению в модель Гаскелла более реалистических уравнений состояния, точнее описывающих реологию полимерного расплава, и к попыткам учета неизотермических эффектов. Гаскеллом рассмотрено два типа жидкостей: вязкая ньютоновская жидкость (не обладающая эластичностью или тиксотропией) и бингамовская вязкопластическая жидкость. Им же кратко рассмотрено несимметричное каландрование. Мак-Келви [5] и Бразинский [7] распространили модель на каландрование степенной жидкости (см. разд. 10.5); Олстон и Астил рассмотрели случай каландрования жидкости, реологические свойства которой описываются гиперболическими функциями [8]. Модели каландрования вязкоэластической жидкости рассматривались Паслеем [9], Токитой и Уайтом [10], Чангом [11].

Решение Паслея основано на использовании трехкомпонентной реологической модели Олдройда*. Он проанализировал взаимосвязь параметров уравнения состояния с кинематикой течения, но исключил из уравнений движения члены, учитывающие нормальные напряжения.

В работе Токиты и Уайта [10] рассмотрены экспериментальные данные по вальцеванию эластомеров, они сопоставлены с реологическими параметрами уравнения состояния Ривлина — Эриксена; отмечена роль критериев Вайссенберга и Деборы в процессах каландрования и вальцевания. Задача 16.1 представляет собой пример анализа роли нормальных напряжений при каландровании, выполненный методом, разработанным этими авторами. Чанг [11] рассмотрел поведение степенной жидкости, трехкомпонентной жидкости Олдройда и модифицированной жидкости Ривлина — Эриксена второго порядка. Он ошибочно считал, что максимальная скорость деформации и максимальные напряжения сдвига реализуются в районе минимального зазора. Кроме того, интегрируя уравнения, описывающие распределение скоростей при каландровании степенной жидкости, он ошибся в знаке при градиенте давлений. В случае модели Олдройда профиль скоростей вообще не поддается аналитическому выражению. Поэтому Чанг воспользовался распределением давлений, которое получается из ньютоновской модели течения, а затем исследовал полученное решение с позиции уравнения состояния Ривлина — Эриксена при помощи безразмерных критериев.

Чангом проведено также экспериментальное исследование распорных усилий при каландровании ацетилцеллюлозы. Так же, как Уайт и Токита, он убедился в значимости критериев Вайссенберга и Деборы. Анализируя экспериментальные данные, полученные при исследовании каландрования ацетилцеллюлозы, он установил, что появление неравномерного распределения ориентационных деформаций, называемое при каландровании «нервом», определяется критическими значениями критериев Деборы и Вайссенберга.

Агассон [12], изучая каландрование ПВХ, определил распорные усилия, мощность привода и изменение отношения H_2/H_1 в зависимости от параметров процесса.

Пример 16.1. Значение нормальных напряжений [10, 13]. Рассмотрим схему процесса каландрования, приведенную на рис. 10.23. Сделаем те же самые упрощающие предположения, что и в разд. 10.5, только вместо ньютоновской или «степенной» жидкости воспользуемся жидкостью КЭФ [см. уравнение (6.3-5)], в которой нормальные напряжения возникают при простом сдвиге.

Использование смазочной аппроксимации позволяет считать течение установившимся и одномерным в пределах малой области, поскольку при таком подходе можно ограничиться лишь одной проекцией вектора скорости — v_x, зависящей только от

* Трехкомпонентная модель Олдройда представляет собой нелинейное реологическое уравнение состояния, приведенное к дифференциальной форме, подобное уравнению состояния жидкости ZFD [см. выражение (6.3-10)]. Подробности см. *R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hasser*, Dynamic of Polymeric Liquids, v. I, Wiley, N 4, 1977, S. 8.1.

одной координаты — y. Теоретическое рассмотрение, подобное использовавшемуся в Задаче 6.7, позволяет свести уравнение состояния к следующим двум выражениям:

$$\tau_{xx} = -(\Psi_1 + \Psi_2)\dot{\gamma}^2 \qquad (16.2\text{-}2) \qquad \tau_{yy} = -\Psi_2\dot{\gamma}^2 \qquad (16.2\text{-}3)$$

Здесь $\dot{\gamma} = |\dot{\gamma}_{yx}|$ — скорость сдвига и

$$\dot{\gamma}_{yx} = dv_x/dy \qquad (16.2\text{-}4)$$

Уравнения движения принимают вид:

$$\partial\mathscr{P}/\partial x = -\partial\tau_{yx}/\partial y \qquad (16.2\text{-}5)$$

$$\partial\mathscr{P}/\partial y = -\partial\tau_{yy}/\partial y \qquad (16.2\text{-}6) \qquad \partial\mathscr{P}/\partial z = 0 \qquad (16.2\text{-}7)$$

Сравнение с решением, приведенным в разд. 10.5, показывает, что вместо одного дифференциального уравнения (16.2-5), описывающего распределение скоростей, в данном случае имеется два связанных через $\dot{\gamma}$ дифференциальных уравнения. Однако можно упростить решение, положив $\partial\mathscr{P}/\partial y = 0$. В этом случае распределение скоростей окажется таким же, как полученное в разд. 10.5. Более того, очевидно, что давление на поверхность валка будет отличаться от давления, полученного в более простой модели, на величину $-\psi_2\dot{\gamma}^2$. Поскольку $\psi_2 < 0$, существование нормальных напряжений вызывает некоторое увеличение давления у поверхности валка, которое следует учитывать при определении опорных усилий. Возможно, это увеличение давления пренебрежимо мало.

Все предшествующее рассмотрение основывалось на смазочной аппроксимации. Иначе говоря, изменения скорости вдоль оси x считались пренебрежимо малыми. Если опустить это предположение, то задача сразу же становится двумерной и приходится рассматривать течение, в котором существует две компоненты вектора скорости: $v_x(x, y)$ и $v_y(x, y)$. Ясно, что такое течение уже нельзя считать вискозиметрическим (простой сдвиг), и уравнение КЭФ оказывается в этом случае неприменимо.

Уайт [13] попытался оценить влияние нормальных напряжений в этой более реалистической ситуации. Уравнения движения в этом случае принимают вид:

$$-\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial x} = \frac{\partial\tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{xx}}{\partial x} \qquad (16.2\text{-}8)$$

$$-\frac{\partial\mathscr{P}}{\partial y} = \frac{\partial\tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{yy}}{\partial y} \qquad (16.2\text{-}9)$$

Дифференцируя первое по y, а второе по x, получим:

$$\frac{\partial^2\tau_{yx}}{\partial y^2} - \frac{\partial^2\tau_{yx}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}(\tau_{xx} - \tau_{yy}) = 0 \qquad (16.2\text{-}10)$$

Можно оценить порядок величин всех членов, входящих в уравнение (16.2-10), для поверхности валка:

$$\frac{\tau_w}{H_0^2}; \quad \frac{\tau_w}{R^2}; \quad \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{H_0 R} \qquad (16.2\text{-}11)$$

где H_0 — величина зазора; R — радиус валка.

Поскольку $R \gg H_0$, второй член пренебрежимо мал; третьим членом, который учитывает первую разность нормальных напряжений, также можно пренебречь, если справедливо условие:

$$\frac{R}{H_0}\tau_w \gg \tau_{xx} - \tau_{yy} \qquad (16.2\text{-}12)$$

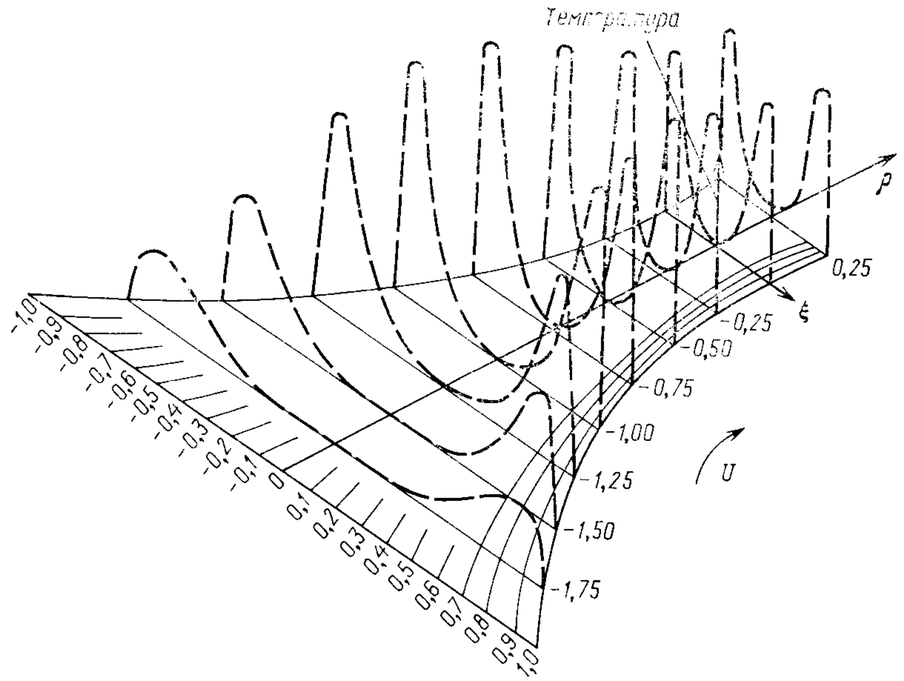


Рис. 16.4. Схематическое распределение температур, основанное на данных Торнера [18]. Пояснения в тексте.

Это условие выполняется при малых скоростях сдвига, но оказывается несправедливым при увеличении скорости сдвига, когда величина $\tau_{xx} - \tau_{yy}$ быстро возрастает (см. рис. 6.12).

В модели Гаскелла, для того чтобы облегчить интегрирование дифференциальных уравнений, рассматривается упрощенная схема течения. Можно избежать этих геометрических упрощений, если воспользоваться биполярными координатами или применить разностные методы. Оба эти подхода позволяют рассматривать каландры с неодинаковыми валками или каландры, валки которых вращаются с разной окружной скоростью. Биполярные координаты применялись Финстоном [14], Таксерманом — Крозером [15], Бекиным с сотр. [16], разностные методы использовались Влачопулосом [17].

Наконец, модель Гаскелла носит изотермический характер, хотя при каландровании наблюдаются значительные температурные перепады, являющиеся следствием диссипативного разогрева и теплопередачи от обогреваемых валков. Торнер [18] приводит экспериментальные данные, полученные Петрушанским [19] при каландровании бутадиенстирольного каучука на лабораторном каландре с валками размером 12 × 32 см. Схематическое изображение экспериментально полученных профилей температур приведено на рис. 16.4. Характерной особенностью полученных температурных профилей является наличие двух максимумов недалеко от поверхностей валков, возникающих вследствие взаимного наложения процессов теплопередачи к поверхности валков и тепловыделений вследствие вязкого трения, максимальная интенсивность которых

наблюдается на поверхности валка. Минимальные температуры лежат в центральной плоскости. Профиль температур меняет свою форму по мере углубления в зазор; минимальная температура в центре зазора постепенно повышается, а распределение температур у поверхности валка становится более сложным. Следует иметь в виду, что описанное распределение температур не относится к области циркуляционного течения на входе в зазор.

Влачопулос исследовал температурное поле численными методами, использовав для этого метод конечных элементов и метод конечных разностей [20, 21]. При таком подходе метод конечных элементов применяется для определения поля скоростей, которое в дальнейшем используется для интегрирования методом конечных разностей дифференциального уравнения теплового баланса и для расчета поля температур. Некоторые из полученных этим методом результатов будут изложены ниже (разд. 16.4).

Приведенный обзор показывает, что строгий теоретический анализ, учитывающий все важные для практики эффекты, представляет собой достаточно сложную задачу.

Метод конечных элементов (МКЭ) выделяется из всех остальных подходов наибольшей гибкостью при анализе реальных процессов, позволяя учитывать фактическую геометрию, использовать реалистические уравнения состояния и определять распределение температур в каландруемом материале. Этот метод может прекрасно сочетаться с методом конечных элементов, используемым в строительной механике для определения профиля поверхности нагруженного распорными усилиями валка, и методами конечных разностей, применяемыми для интегрирования уравнений теплопроводности.

Основные особенности метода МКЭ будут рассмотрены в следующем разделе. Такое внимание к методу МКЭ оправдано также тем, что он с успехом применяется при математическом описании других методов формования [22] (например, для описания течения в головках экструдеров и литьевых формах).

16.3. Метод конечных элементов

Метод МКЭ уже давно используется в строительной механике. Сравнительно недавно его начали применять в гидродинамике, и он сразу привлек к себе большое внимание. Это особенно понятно в отношении теории переработки полимеров, так как МКЭ является наиболее подходящим математическим методом описания течения неньютоновских жидкостей в каналах со сложной геометрией. Применение МКЭ к задачам теории переработки полимеров подробно рассмотрено Таннером [22].

В рамках настоящей книги практически невозможно дать исчерпывающее описание метода МКЭ; интересующиеся могут найти его в монографиях [23—26]. Здесь будут лишь кратко описаны некоторые характерные особенности метода МКЭ, чтобы незнакомые с этим методом читатели получили некоторое представление о его возможностях.

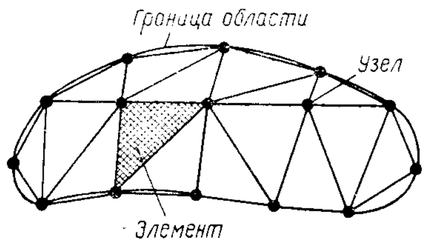


Рис. 16.5. Двухмерная область, представленная как сумма треугольных элементов.

Метод МКЭ представляет собой разновидность способов приближенного численного интегрирования дифференциальных уравнений движения сплошной среды, позволяющих определить вид непрерывных функций, описывающих поле некоторых скалярных или векторных величин (давлений, скоростей). При использовании этого метода непрерывная область или тело подразделяется на конечное число подобластей (рис. 16.5). Каждый элемент может иметь свой собственный размер и свою форму, которые выбирают так, чтобы они наилучшим образом соответствовали форме и размерам тела. Этот метод МКЭ отличается от метода конечных разностей, при котором используется сетка с ячейками одинакового размера, описываемыми теми же координатами, что и тело. Точки пересечения кривых, ограничивающих соседние элементы, называются узлами. Значения переменных, вычисленные в узлах, дают искомое решение. Обычно конечные элементы в двухмерных задачах имеют треугольную, прямоугольную или четырехугольную форму (см. рис. 16.5); при решении трехмерных задач используют элементы, имеющие форму прямоугольных призм и тетраэдров. Внутри каждого элемента подбирается интерполяционная функция, описывающая изменение определяемого параметра. Выбранные аппроксимирующие функции называются пробными функциями или пространственными изменяемыми моделями.

Обычно в качестве таких функций используют усеченные полиномы. Число членов (коэффициентов) в таком полиноме должно быть по крайней мере равно числу степеней свободы, присущих каждому отдельному элементу. Например, в случае простейшего одномерного течения (рис. 16.6, *а*) для переменной $P(x)$ в элементе E существуют две степени свободы: P_i и P_j. Для большого числа членов необходимы дополнительные условия (например, значения производных

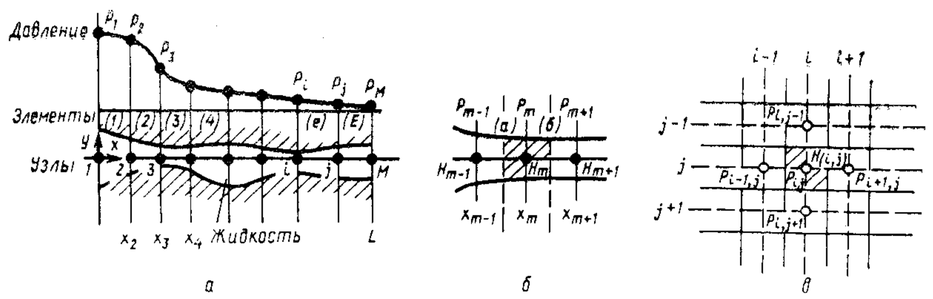


Рис. 16.6. Схема расчета распределения давлений методом конечных элементов:

а — вид сбоку на две бесконечные поверхности, ограничивающие зазор переменного сечения; *б* — детальное изображение двух соседних элементов *a* и *b* с общим узлом *m*; *в* — квадратные элементы двухмерной сетки, применяемой для численного расчета параметров двухмерного течения методом конечных разностей.

в узлах i и j или дополнительных внутренних узлах). Выбранные функции должны удовлетворять некоторым дополнительным требованиям. Эти функции должны быть не только непрерывными во всех элементах, одновременно они должны удовлетворять условию совместимости. В простейшем случае (рис. 16.6, *б*) это означает, что в узле m, общем для элементов a и b, величина $P_a = P_b$. Это позволяет выразить коэффициенты выбранных пробных функций через неизвестные значения переменных параметров в узлах рассчитываемого поля.

В случае двухмерного течения для переменной u можно записать:

$$u^m(x, y) = \sum_{i=1}^{r} N_i(x, y)\, u_i^m \qquad (16.3\text{-}1)$$

где верхний индекс означает, что рассматривается элемент поля, имеющий номер m; r — номера узлов, связанных с этим элементом; u_i^m — значения переменной u в узлах; $N_i(x, y)$ — функция формы.

Функция $N_i(x, y)$ определяется формой элемента, расположением узлов, числом членов в полиноме. Разумеется, задача опять состоит в вычислении значений u_i. Это достигается применением какого-либо из известных численных методов, например вариационного метода, метода аппроксимирующих функций, метода Галеркина, метода Монте-Карло и др. Используя граничные условия, получают ряд линейных (или нелинейных) алгебраических уравнений, в которые входят узловые значения переменных u_i как неизвестные величины.

Математический аппарат, создававшийся вначале чисто интуитивно, получил впоследствии теоретическое обоснование в работах по вариационному исчислению, на основании которых разработан метод Ритца для минимизации значения функционала, получающегося либо непосредственно из анализа физических взаимодействий, либо математическим способом. Подстановка полученного результата в вариационную формулировку задачи и минимизация его дают уравнение МКЭ. Простейший пример этой процедуры приведен в Задаче 16.2.

Однако во многих случаях (к ним относятся и общие вопросы описания течения ньютоновских жидкостей) вариационный принцип либо не существует, либо его существование далеко не очевидно. Тем не менее эти проблемы часто могут быть описаны семейством дифференциальных уравнений (например, уравнениями неразрывности, движения и реологическим уравнением состояния) вместе с их граничными условиями. В таких случаях самый простой способ получения уравнений МКЭ состоит в использовании весовых остаточных методов — таких, как метод коллокаций или метод Галеркина [27].

В методе Галеркина аппроксимирующие интерполяционные функции подставляются в исходные дифференциальные уравнения, умноженные на весовые функции, представляющие собой остаточные функции формы, а затем интегрируются по всему объему. Полу-

ченное выражение приравнивают нулю и получают таким образом ряд алгебраических уравнений.

Особенностью метода МКЭ является его гибкость при описании систем со сложной геометрией и смешанными граничными условиями (например, граничные напряжения и скорости в задачах об эластическом восстановлении). Более того, в вычислительном отношении МКЭ очень прост. Он не только позволяет разбить область со сложными границами на хорошо укладывающиеся в ее контуры конечные элементы, но также и использовать конечные элементы с переменными размерами и изменяющейся формой. Этим достигается возможность получать уточненные решения в критических местах (углы, резкие изменения профиля и т. п.), не применяя чрезмерно мелкой сетки в остальных областях, к чему неизбежно приходится прибегать, пользуясь стандартным методом конечных разностей. И наконец, как это указывалось Зенковичем [28], при определенном выборе функций метод конечных разностей можно рассматривать как частный случай общего подхода, развитого в рамках МКЭ.

Пример 16.2. Моделирование с помощью МКЭ установившегося изотермического течения ньютоновской жидкости под действием перепада давлений в узком щелевом канале с переменным сечением.

Исходным дифференциальным уравнением в данном случае является уравнение Рейнольдса для двухмерного течения (5.4-11). С целью иллюстрации метода МКЭ рассмотрим одномерное течение, для которого уравнение (5.4-11) принимает вид:

$$\frac{d}{dx}\left\{\frac{[H(x)]^3}{\mu}\frac{dP}{dx}\right\} = 0 \qquad (16.3\text{-}2)$$

Коэффициент вязкости в уравнении сохранен потому, что позже будет рассмотрен метод приближенного описания течения аномально-вязкой жидкости. Если известна функция $H(x)$, то приведенное выше дифференциальное уравнение можно разрешить аналитическим или численным методом относительно $P(x)$, не прибегая к МКЭ. Однако целью данного раздела является демонстрация метода МКЭ. Поэтому, следуя Мееру [26], покажем шаг за шагом, как находится решение.

Геометрия канала приведена на рис. 16.6, *а*. Одномерная щель длиной L разбита на E элементов, ограниченных M узлами. Задача состоит в написании системы уравнений МКЭ, которые позволят рассчитать значения давлений P_i.

Первый шаг состоит в вариационной формулировке задачи. Этого можно добиться, используя уравнение Лагранжа—Эйлера

$$\frac{\partial F}{\partial P} - \frac{d}{dx}\left(\frac{\partial F}{\partial \dot{P}}\right) = 0 \qquad (16.3\text{-}3)$$

которое должно удовлетворять условию минимизации функционала I:

$$I = \int_0^L F(x, P, \dot{P})\, dx \qquad (16.3\text{-}4)$$

Сопоставляя уравнения (16.3-2) и (16.3-3), получим:

$$\partial F/\partial P = 0 \quad (16.3\text{-}5) \qquad \partial F/\partial \dot{P} = H^3\dot{P}/\mu \quad (16.3\text{-}6)$$

Интегрирование уравнений (16.3-5) и (16.3-6) соответственно дает:

$$F = K_0 + f(\dot{P}) \qquad (16.3\text{-}7)$$

$$F = \frac{H^3\dot{P}^2}{2\mu} + g(P) \qquad (16.3\text{-}8)$$

В уравнениях (16.3-7) и (16.3-8) положим $g(P) = K_0$ и $f(\dot{P}) = H^3\dot{P}^2/(2\mu)$. Следовательно, можно записать:

$$F = K_0 + H^3\dot{P}^2/(2\mu) \qquad (16.3\text{-}9)$$

Таким образом, вариационная формулировка этой задачи сводится к определению экстремума функционала:

$$I = \int_0^L [K_0 + H^3\dot{P}^2/(2\mu)]\, dx \qquad (16.3\text{-}10)$$

Иначе говоря, задача сводится к отысканию неизвестной функции $P(x)$, подстановка которой в уравнение (16.3-10) дает экстремальное значение I.

Для вычисления функционала интеграл (16.3-10) разбивается на E интегралов, каждый из которых соответствует своему элементу.

$$I = I^{(1)} + I^{(2)} + \ldots + I^{(E)} = \sum_{e=1}^{E} I^{(e)} \qquad (16.3\text{-}11)$$

Каждый интеграл $I^{(e)}$ вычисляется в пределах соответствующего конечного элемента:

$$I^{(e)} = \int_{x_i}^{x_j} [K_0 + H^3\dot{P}^2/(2\mu)]\, dx \qquad (16.3\text{-}12)$$

Предположим, что распределение давлений в пределах каждого элемента описывается линейной пробной функцией:

$$P^{(e)} = C_1^{(e)} + C_2^{(e)}x \qquad (16.3\text{-}13)$$

Таким образом, есть два неизвестных коэффициента, и, поскольку имеются две степени свободы (неизвестные узловые значения давлений), можно выразить эти коэффициенты через узловые значения давлений в соседних элементах:

$$P^{(e)} = \frac{x_j - x}{x_j - x_i}P_i + \frac{x - x_i}{x_j - x_i}P_j \qquad (16.3\text{-}14)$$

Отметим, что уравнение (16.3-14) по форме полностью аналогично уравнению (16.3-1). Теперь вычислим производную по x от давления $P^{(e)}$, описываемого выражением (16.3-14):

$$\dot{P} = \frac{\partial P^{(e)}}{\partial x} = \frac{P_j - P_i}{x_j - x_i} \qquad (16.3\text{-}15)$$

Подставим (16.3-15) в (16.3-12); после интегрирования получим:

$$I^{(e)} = K_0(x_j - x_i) + \frac{H^3}{2\mu}\left(\frac{P_j - P_i}{x_j - x_i}\right)^2 \qquad (16.3\text{-}16)$$

При интегрировании предполагалось, что μ в пределах элемента постоянно и равно среднему для элемента значению. Далее продифференцируем I^e по узловым значениям давлений P_i и P_j:

$$\frac{\partial I^{(e)}}{\partial P_i} = -\frac{H^3}{\mu}\frac{P_j - P_i}{x_j - x_i} \qquad (16.3\text{-}17)$$

$$\frac{\partial I^{(e)}}{\partial P_j} = \frac{H^3}{\mu}\frac{P_j - P_i}{x_j - x_i} \qquad (16.3\text{-}18)$$

Таким образом, $I^{(e)}$ зависит только от P_i и P_j, в то время как I в уравнении (16.3-11) является функцией $P_1, P_2, \ldots, P_M$. Чтобы найти экстремум функционала I,

необходимо продифференцировать I по всем P_i и приравнять полученные результаты нулю, получив при этом M уравнений. Поэтому, дифференцируя уравнение (16.3-11) по узловым давлениям P_m, получим:

$$\frac{\partial I}{\partial P_m} = \frac{\partial I^{(1)}}{\partial P_m} + \frac{\partial I^{(2)}}{\partial P_m} + \cdots + \frac{\partial I^{(E)}}{\partial P_m} = 0 \qquad (16.3\text{-}19)$$

Однако, как видно из рис. 16.6, *б*, давление P_m появляется только в двух соседних элементах. Для элемента *a* в уравнениях (16.3-17) и (16.3-18) положим $i = m - 1$ и $j = m$, а для элемента *b* положим $i = m$ и $j = m + 1$. Тогда эти два уравнения примут вид:

$$\frac{\partial I^{(a)}}{\partial P_m} = \left(\frac{H^3}{\mu}\right)^{(a)} \frac{P_m - P_{m-1}}{x_m - x_{m-1}} \qquad (16.3\text{-}20)$$

$$\frac{\partial I^{(b)}}{\partial P_m} = -\left(\frac{H^3}{\mu}\right)^{(b)} \frac{P_{m+1} - P_m}{x_{m+1} - x_m} \qquad (16.3\text{-}21)$$

Здесь индексы *a* и *b* у параметра H^3/μ указывают на то, что речь идет о локальных значениях этого параметра. Складывая выражения (16.3-20) и (16.3-21) и приравнивая сумму нулю, получим:

$$\left(\frac{H^3}{\mu}\right)^{(a)} \frac{P_m - P_{m-1}}{x_m - x_{m-1}} + \left(\frac{H^3}{\mu}\right)^{(b)} \frac{P_m - P_{m+1}}{x_{m+1} - x_m} = 0 \qquad (16.3\text{-}22)$$

Поскольку m относится к любому внутреннему узлу, уравнение (16.3-22) представляет собой по существу семейство, состоящее из $M - 2$ алгебраических уравнений, решение которых и описывает искомый профиль давлений.

В качестве примера рассмотрим линейно-сужающийся канал, разделенный на четыре участка одинаковой длины. Расстояние между стенками канала (зазор) на входе равно 1 см, а на выходе — 0,5 см. Следовательно, $H_1 = 1$, $H_2 = 0{,}875$, $H_3 = 0{,}75$, $H_4 = 0{,}625$, $H_5 = 0{,}5$ см. Давление на входе равно 1 МПа. Давление на выходе равно нулю. Подстановка этих значений в уравнение (16.3-22) при постоянной вязкости дает:

$$-1{,}53618 + 2{,}53618P_2 - P_3 = 0$$

$$-1{,}6506P_2 + 2{,}6506P_3 - P_4 = 0; \qquad -1{,}8257P_3 + 2{,}8257P_4 = 0$$

Решение этих уравнений приводит к следующим результатам: $P_2 = 0{,}897$, $P_3 = 0{,}738$ и $P_4 = 0{,}477$ МПа.

Точное аналитическое решение, полученное в результате интегрирования уравнения (16.3-2), дает $P_2 = 0{,}8980$, $P_3 = 0{,}7407$ и $P_4 = 0{,}480$ МПа. Эти результаты находятся в очень хорошем согласии с результатами, полученными методом МКЭ при использовании только четырех элементов.

Уравнение (16.3-22) можно также получить, используя метод «контролируемого расхода». Для этого рассмотрим элемент *a*, содержащий узел m (заштрихованная площадка на рис. 16.6, *б*). При тех же предположениях для несжимаемой жидкости можно получить следующее выражение для баланса потоков:

$$\underbrace{\frac{1}{12}\left(\frac{H^3}{\mu}\right)^{(a)} \frac{P_{m-1} - P_m}{x_m - x_{m-1}}}_{\text{поток в элемент}} = \underbrace{\frac{1}{12}\left(\frac{H^3}{\mu}\right)^{(b)} \frac{P_m - P_{m+1}}{x_{m+1} - x_m}}_{\text{поток из элемента}} \qquad (16.3\text{-}23)$$

Ясно, что уравнение (16.3-23) полностью идентично уравнению (16.3-22). Оно является основой для применения метода сеток [29],

разработанного для решения задач двухмерного установившегося или квазиустановившегося течения, наблюдаемого при заполнении литьевых форм и в головках экструдеров. При анализе двухмерных течений распределение давлений получают, разделив область течения равномерной сеткой на квадратные элементы (рис. 16.6, *б*). В центре каждого элемента располагается узел. Узлы соседних элементов соединяются звеньями. Таким образом, поле суммарного потока описывается сетью узлов и звеньев. Жидкость вытекает из каждого узла через звенья в соседние узлы сетки.

Величина зазора между двумя соседними узлами определяет сопротивление течению в пространстве между узлами. Используя аппроксимацию квазиустановившегося течения, можно составить баланс расходов относительно каждого из узлов (подобно тому, как это было сделано выше для одномерного потока). В результате получим семейство алгебраических уравнений:

$$X_{i,j}(P_{i,j} - P_{i+1,j}) + X_{i-1,j}(P_{i,j} - P_{i-1,j}) + Z_{i,j}(P_{i,j} - P_{i,j+1}) + Z_{i,j-1}(P_{i,j} - P_{i,j-1}) = 0 \qquad (16.3\text{-}24)$$

Здесь $X_{i,j}$ и $Z_{i,j}$ — «расходные коэффициенты» в направлении координат x и z:

$$X_{i,j} = \frac{1}{12\mu}\left(\frac{H_{i,j} + H_{i+1,j}}{2}\right)^3 \qquad (16.3\text{-}25)$$

$$Z_{i,j} = \frac{1}{12\mu}\left(\frac{H_{i,j} + H_{i,j+1}}{2}\right)^3 \qquad (16.3\text{-}26)$$

Этот подход к описанию двухмерного потока идентичен концепции, которая развивается в методах классического анализа, известных как «метод сеток», или «метод дискретных элементов». Физически МКЭ отличается от метода сеток только тем, что в нем элементы представляют собой двух- или трехмерные фигуры [30]. Метод сеток является простейшим методом, который был модифицирован для описания течения неньютоновских жидкостей заменой постоянной ньютоновской вязкости на «эквивалентную ньютоновскую вязкость» [31], однозначно связанную с локальным значением напряжений сдвига на стенке, в свою очередь зависящим от локальной величины градиента давлений. И то, и другое можно определить повторным решением системы алгебраических уравнений относительно $P_{i,j}$, причем при каждой итерации пересчитываются значения вязкостей. Этот метод применялся для описания двухмерного течения при заполнении литьевых форм и в экструзионных головках.

16.4. Анализ процесса каландрования методом МКЭ

Как отмечалось выше, процесс каландрования анализировался Влачопулосом методом МКЭ [17, 20, 21]. Область течения разбивалась на треугольные или прямоугольные элементы (рис. 16.7 и 16.8), а численное интегрирование системы исходных дифференциальных уравнений проводилось методом взвешенных невязок (разновидность метода Галеркина). Оба подхода привели к одина-

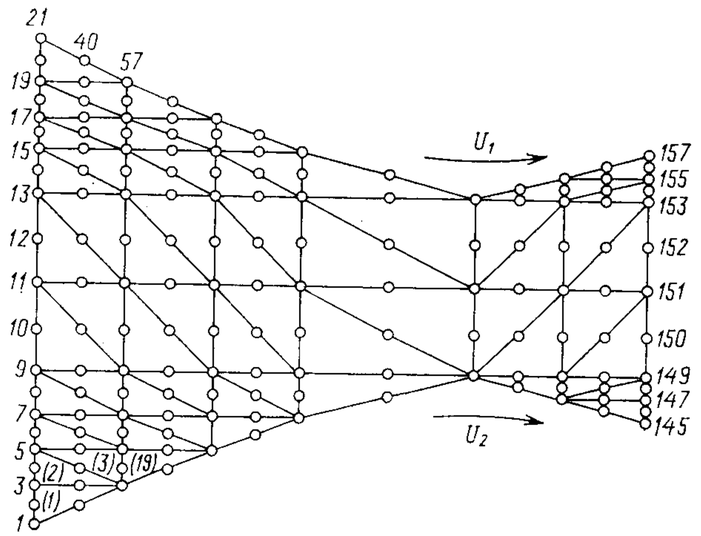


Рис. 16.7. Сетка и система обозначения треугольных конечных элементов, использованная в работах Кипариссиди и Влачопулоса [17].

ковым результатам. Исходные уравнения записывались так, как это было сделано в решении Гаскелла. Так же применялась смазочная аппроксимация и рассматривались лишь обобщенные ньютоновские жидкости. Таким образом, исходными дифференциальными уравнениями являются уравнение равновесия (уравнение движения), которое сводится к виду

$$\partial P/\partial x = \partial \tau_{xy}/\partial y \qquad (16.4\text{-}1)$$

и уравнения неразрывности:

$$\partial (hv_x)/\partial x = 0 \qquad (16.4\text{-}2)$$

где h — половина зазора между валками.

Граничные условия для системы координат, приведенной на рис. 10.23, имеют вид:

$$P(X_2) = 0 \qquad (16.4\text{-}3)$$

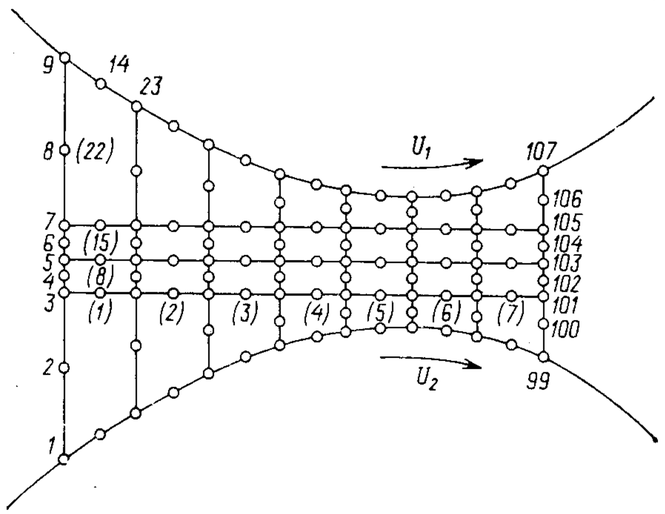


Рис. 16.8. Сетка прямоугольных конечных элементов и система их нумерации, использованная Кипариссиди и Влачопулосом [17].

(здесь $X_2 < 0$ — координата сечения контакта на входе)

$$P(X_1) = 0 \quad \text{и} \quad (\partial P/\partial x)_{x=X_1} = 0 \qquad (16.4\text{-}3а)$$

(здесь $X_1 > 0$ — координата сечения отрыва на выходе)

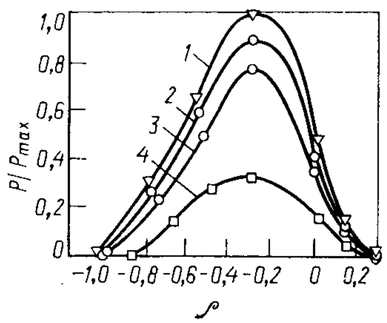
$$v_x(h) = U_1 \text{ (на поверхности «верхнего» валка)} \qquad (16.4\text{-}3б)$$

$$v_x(-h) = U_2 \text{ (на поверхности «нижнего» валка)} \qquad (16.4\text{-}3в)$$

Цель решения — определение узловых значений скоростей и давлений. В качестве аппроксимирующих функций для поля скоростей использовались параболические функции, а для поля давлений — линейные. Рассматривалось течение ньютоновских и неньютоновских (степенных и гиперболических) жидкостей. В последнем случае применялись итерационные методы, в которых исходным являлось ньютоновское приближение.

Результаты, полученные с помощью МКЭ, находились в хорошем согласии с результатами, полученными строгим аналитическим методом как для ньютоновской, так и для неньютоновской жидкости. Полученная разница легко объяснялась недостаточной густотой сетки. Преимущество метода МКЭ становилось, однако, очевидным при анализе случаев, которые не поддаются аналитическому описанию. К ним относится, например, несимметричное каландрование. Можно представить себе два варианта несимметричного каландрования: различные окружные скорости валков или различные диаметры валков. В первом случае аналитическая ньютоновская модель предсказывает, что распределение давлений будет идентично тому, которое возникает при симметричном каландровании с окружной скоростью $U_0 = (U_1 + U_2)/2$. Аналогичным образом во втором случае профиль давлений оказывается идентичен профилю давлений гипотетического каландра, радиус валков которого равен $R = (R_1 + R_2)/2$.

Иначе обстоит дело в случае неньютоновской жидкости. Прежде всего наличие фрикции сильно изменяет поле скоростей и распределение скоростей сдвига в зазоре между валками. Поэтому естественно ожидать совершенно различные отклики от различных аномальных жидкостей. Пример такого отклика для степенной жидкости, у которой $n = 0{,}25$, приведен на рис. 16.9. Видно, что при отношении окружных скоростей $U_1/U_2 = 20/40$ максимальное давление составляет только 33 % максимального давления, развивающегося при $U_1 = U_2 = 40$ см/с; 38 % максимального давления, развивающегося при $U_1 = U_2 = 30$ см/с (вместо 100 %, соответствующих ньютоновскому случаю) и 44 % максимального давления при $U_1 = U_2 = 20$ см/с. Различие в диаметре валков при одинаковых окружных скоростях оказывает не столь значительное влияние. Так, в случае каландрования одной и той же жидкости при $\lambda = 0{,}3$, $U = 40$ см/с и $H_0 = 0{,}01$ см максимальное давление для каландра с валками одинакового диаметра ($d = 30$ см) составит 0,33 МПа, в то время как для каландра с валками различного диаметра ($d_1 = 20$, $d_2 = 40$) оно будет равным лишь 0,29 МПа.



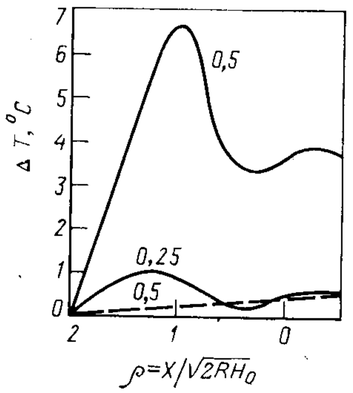


Рис. 16.9. Безразмерный профиль давлений (P/P_{max} — безразмерное давление, ρ — безразмерная продольная координата), рассчитанный методом МКЭ для каландрования степенной жидкости на каландре с одинаковыми валками, но при различных окружных скоростях; $R = 10$ см; $2H_0 = 0{,}01$ см; $n = 0{,}25$; $m = 0{,}1$ $Н \cdot с^n/см^2$; $P_{max} = 0{,}32$ МПа. Значения U_1 и U_2:
1 — $U = U_2 = 40$ см/с; *2* — $U_1 - U_2 = 30$ см/с; *3* — $U_1 - U_2 = 20$ см/с; *4* — $U_1 = 20$ см/с, $U_2 = 40$ см/с.

Рис. 16.10. Продольное распределение максимальных температур (———) и температуры в центре сечения (— — —), рассчитанное для двух значений n (ρ — безразмерная продольная координата). Расчет производился для каландра со следующими характеристиками: $R = 15$ см; $H_0 = 0{,}025$ см; $U = 40$ см/с; $\lambda = 0{,}48$; $\rho = 1$ г/см³; $C_p = 2{,}11$ Дж/(г·К); $k = 1{,}7 \cdot 10^{-3}$ Дж/(см·с·К). Числа у кривых — значения n.

При анализе неизотермического каландрования [20, 21] уравнения энергии составляют, предполагая, что теплофизические характеристики имеют постоянное значение. Поэтому в рамках смазочной аппроксимации уравнение принимает вид:

$$\rho C_p v_x \frac{\partial T}{\partial x} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \tau_{yx} \frac{dv_x}{dy} \qquad (16.4\text{-}4)$$

Интегрирование этого уравнения производится одновременно с интегрированием уравнений (16.4-1) и (16.4-2). Граничные условия состоят в постоянстве температуры на входе, которая принимается равной температуре поверхности валков. Решение этого уравнения было получено строгим методом конечных разностей (МКР), причем значения v_x и dv_x/dy определялись посредством МКЭ. По данным авторов, сочетание методов МКЭ и МКР позволяет существенно снизить требование к объему памяти компьютера и сократить время счета.

Профили температур, рассчитанные для разных значений ρ, совпадают с экспериментальным температурным полем, приведенным на рис. 16.4. Так же, как на рис. 16.4, область увеличения температур на входе в зазор ограничивается слоем, находящимся поблизости от поверхности валков. По мере углубления в зазор средняя температура потока возрастает, но разность между максимальной и минимальной температурами уменьшается. Зависимости максимальной температуры от продольной координаты ρ при различных

значениях n приведены на рис. 16.10. Представляет интерес наличие двух температурных максимумов. Появление этих максимумов — следствие взаимного наложения диссипативного разогрева (определяемого распределением скоростей сдвига) и теплопередачи к поверхности валков. Существенно, что температура выхода практически не отражает высокой температуры, до которой разогревается проходящая через зазор жидкость, причем эта температура очень сильно зависит от n. Влачопулос предположил, что величиной и расположением температурных максимумов можно объяснить появление пузырей в каландрованных листах [21]. Такие пузыри иногда появляются на небольшом расстоянии от поверхности каландрованных листов из поливинилхлорида [14].

Задачи

16.1. **Каландрование полимеров. Ньютоновская модель Гаскелла.** Каландр с одинаковыми валками диаметром 200 см и длиной 100 см работает при окружной скорости 50 см/с. Величина зазора $2H_0 = 0{,}02$ см. При этом производится пленка толщиной 0,022 см. Принимая, что ньютоновская вязкость расплава составляет 10^3 Па·с, определите: а) максимальное давление в зазоре; б) распорное усилие; в) среднее приращение температуры.

16.2. **Распорное усилие между валками лабораторного каландра.** Композиция на основе ацетата целлюлозы перерабатывается на лабораторном Г-образном каландре. Диаметр валков 15,2 см, длина валков 40,6 см. Минимальный зазор $2H_0 = 0{,}038$ см, ширина пленки 38 см. Определите распорное усилие и максимальное давление между валками как функции толщины каландруемой пленки, принимая, что толщина равна величине зазора в точке отрыва. Оба валка вращаются с частотой 10 об/мин. Температура каландрования 90 °С. Реологические свойства полимера при этой температуре описываются степенным уравнением: $m = 3 \cdot 10^5$ Па·с, $n = 0{,}4$.

16.3. **Выбор конструкции каландра.** Решено организовать производство пленки из ПВХ шириной 2 м, толщиной 0,1 см, производительностью 1200 кг/ч на Г-образном каландре. Предложите метод выбора диаметра валков, расчета величины зазоров и определения параметров технического режима.

16.4. **Работа диссипации при каландровании.** Подсчитайте механическую работу диссипации ($\boldsymbol{\tau} : \boldsymbol{\gamma}$) при формовании на каландре в условиях, описанных в Задаче 16.1. Какова была бы удельная работа диссипации, если бы пленка с той же скоростью экструдировалась с помощью листовальной головки, у которой расстояние между губками 0,02 см, а длина 10 см?

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. W. Eighmy, Jr.*, «Calendering», in Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill, New York, 1977, p. 234.
2. *Д. И. Маршалл*, «Каландрование», в кн.: Переработка термопластичных материалов, под ред. Э. Бернхардта, пер. англ., Госхимиздат, М., 1962, гл. 6.
3. *W. Unkrüer*, «Beitrag zur Ermittlung des Druckverlaufes und der Fliessvorgänge im Walzsplat bei der Kalanderverarbeitung von PVC Hart zu Folien», Doctoral thesis, IKV, Technischen Hochschule, Aachen, 1970.
4. *R. E. Gaskell*, «The Calendering of Plastic Materials», J. Appl. Mech., **17**, 334—336 (1950).
5. *Д. М. Мак-Келви*, Переработка полимеров, пер. с англ., Химия, М., 1965, гл. 9.
6. *J. T. Bergen and G. W. Scott*, «Pressure Distribution in Calendering of Plastic Materials», J. Appl. Mech., **18**, 101—106 (1951).
7. *I. Brazinsky, H. F. Cosway, C. F. Valle, Jr., R. Jones, R. Clark, and V. Story*, «A Theoretical Study of Liquid Film Spread Heights in the Calendering of Newtonian and Power Law Fluids», J. Appl. Polym. Sci., **14**, 2771 (1970).

8. *W. W. Alston and K. N. Astill*, «An Analysis for the Calendering of Non-Newtonian Fluids», J. Appl. Polym. Sci., **17**, 3157 (1973).
9. *P. R. Paslay*, «Calendering of Viscoelastic Materials», J. Appl. Mech., **24**, 602 (1957).
10. *N. Tokita and J. L. White*, «Milling Behavior of Gum Elastomers», J. Appl. Polym. Sci., **10**, 1011 (1966).
11. *J. S. Chong*, «Calendering Thermoplastic Materials», J. Appl. Polym. Sci., **12**, 191—212 (1968).
12. *J. F. Agassant and P. Avenas*, «Calendering of PVC — Forecase of Stresses and Torques», Paper presented at the Second International Symposium on PVC, Lyon, France, 1976; J. L. Bourgeois and J. F. Agassant, «Calendering of PVC — Defects in Calendered PVC Films and Sheets», Paper presented at the Second International Symposium on PVC, Lyon, France, 1976.
13. *J. L. White*, «Elastomer Rheology and Processing», Rubber Chem. Technol., **42**, 257—338 (1969.)
14. *M. Finston*, «Thermal Effects in Calendering of Plastic Materials», J. Appl. Mech., **18**, 12 (1951).
15. *R. Takserman-Kozer, G. Schenkel, and G. Ehrmann*, «Fluid Flow Between Rotating Cylinders», Rheol. Acta, **14**, 1066—1076 (1975).
16. *Н. Г. Бекин, В. В. Литвинов, В. Ю. Петрушанский*, «Методы расчета мощности и гидродинамических характеристик при каландровании полимерных материалов», Каучук и резина, № 8, 32 (1975).
17. *C. Kiparissides and J. Vlachopoulos*, «Finite Element Analysis of Calendering», Polym. Eng. Sci., **16**, 712 (1976).
18. *Р. В. Торнер*, Основные процессы переработки полимеров (теория и методы расчета), Химия, М., 1972.
19. *В. Ю. Петрушанский, А. И. Стахаев*, Учен. зап. Ярослав. технол. ин-та, 23 (1971).
20. *J. Vlachopoulos and C. Kiparissides*, «An Analysis of Thermoplastics in Calendering», Paper presented at the 26th Canadian Chemical Engineering Conference, Toronto, 1976.
21. *C. Kiparissides and J. Vlachopoulos*, «A study of Viscous Dissipation in the Calendering of Power Law Fluids», Polym. Eng. Sci., **18**, 210—213 (1978).
22. *R. I. Tanner*, «Some Experiences Using Finite Element Methods in Polymer Processing and Rheology», Proceedings of the Seventh International Congress on Rheology, Gothenburg, Sweden, 1976, pp. 140—145.
23. *О. К. Зенкевич*, Метод конечных элементов в технике, Мир, М., 1975.
24. *H. C. Martin and G. F. Carey*, Introduction to Finite Element Analysis-Theory and Application, McGraw-Hill, New York, 1973.
25. *K. H. Huebner, The Finite* Element Method for Engineers, Wiley, New York, 1975.
26. *G. E. Myers*, Analytical Methods in Canduction Heat Transfer, McGraw-Hill, New York, 1971, Chapter, 9, «Finite Elements».
27. *O. C. Zienkiewicz and C. Taylor*, «Weighted Residual Processes in Finite Elements with Particular Reference to Some Transient and Coupled Problems», in Lectures on Finite Element Methods in Continuum Mechanics, J. T. Oden and E. R. A. Oliveria, eds. U. A. H. Press, Huntsville, Ala., 1973.
28. *J. T. Oden, O. C. Zienkiewicz, R. H. Gallagher, and C. Taylor*, eds., Finite Elements in Flow Problems, U. A. H. Press, Huntsville, Ala., 1974, p. 4.
29. *Z. Tadmor, E. Broyer, and C. Gutfinger*, «Flow Analysis Network — A Method for Solving Flow Problems in Polymer Processing», Polym. Eng. Sci., **14**, 660—665 (1974).
30. *C. S. Desai and J. F. Abel*, Introduction to the Finite Element Method — A Numerical Method for Engineering Analysis, Van Nostrand Reinhold, New York, 1972, p. 68.
31. *E. Broyer, C. Gutfinger, and Z. Tadmor*, «Evaluating Flows of a Non-Newtonian Fluid by the Method of Equivalent Newtonian Viscosity», Am. Inst. Chem. Eng. J., **21**, 198—200 (1975).

Глава 17

РУКОВОДСТВО К АНАЛИЗУ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ

Главная цель данного раздела — определить границы области переработки полимеров и построить удобную логическую схему для ее анализа. Очевидно, что при этом следует учитывать множество аспектов — от фундаментальных проблем науки о полимерах до прикладных вопросов инженерной технологии. Концепция целенаправленного формирования структур играет роль связующей нити, объединяющей эти два полюса. Метод расчленения процессов переработки полимеров на ряд четко определенных элементарных стадий и операций формования позволяет получить логическую схему анализа технологических процессов. Примерная схема такого расчленения приведена на рис. 1.18. В предлагаемом методе анализа исходят из предположения о том, что воздействия, которым полимер подвергается в какой-либо перерабатывающей машине, не являются уникальными; аналогичным воздействиям полимер подвергается в машине любого другого типа. Все эти воздействия можно описать при помощи ряда элементарных стадий, различные сочетания которых позволяют исчерпывающим образом охарактеризовать всю область переработки полимеров.

При этом подчеркивается, что отличительной особенностью каждой машины являются конкретная реализация той или иной последовательности элементарных стадий и конкретные конструктивные решения. Отдельные механизмы логично возникают как следствие деления процесса на элементарные стадии. Они ассоциируются с некоторыми простыми геометрическими формами и в дальнейшем используются как отдельные «блоки», из которых «складывается» конструкция любой машины. Оперируя такими блоками, можно создать много различных конструкций перерабытывающего оборудования. Напомним в качестве примера, что течение между параллельными пластинами является одним из базовых блоков, с помощью которых осуществляется генерирование давления при вынужденном течении. Пример того, как на базе этого механизма создания давления можно сконструировать одночервячный экструдер, приведен в гл. 10. Там же показано, что другие возможные конструктивные решения, такие, как «плоский спиральный экструдер» и экструдер типа «вращающийся вал», у которого винтовой канал нарезан на внутренней поверхности конуса, оказываются не столь удачными. В этой же главе показано, что на базе статического механизма генерирования давления, элементарной формой которого являются плоские поверхности, перемещающиеся в направлении собственной нормали и вызывающие объемное течение, можно сконструировать двухчервячный экструдер с взаимозацепляющимися червяками, шестеренчатый насос и экструдер поршневого типа. Конструируя новую машину, обычно не удается ограничиться анализом только одной элементарной стадии. Процесс конструирования сле-

дует рассматривать как процесс синтеза машины, состоящий из последовательного совмещения ряда элементарных стадий.

Метод элементарных стадий оказывается полезным не только при конструировании машин и синтезе новых технологических процессов, но также и при анализе существующих. Выше (гл. 12) это демонстрировалось на примере анализа работы одночервячного пластицирующего экструдера, а также на примерах анализа ряда операций формования, совпадающих с соответствующими элементарными стадиями. Примерами последнего рода можно считать каландрование и нанесение покрытий методом обратного макания. Рассматривая механизм генерирования давления при каландровании как генерирование давления вследствие вынужденного течения между двумя сходящимися плоскими поверхностями, можно лучше понять физическую сущность формования, которое последовательно происходит в нескольких межвалковых зазорах. Аналогичным образом, отождествляя оболочковое формование, макание, электростатическое нанесение покрытий и ротационное формование с процессом плавления с подводом тепла по механизму теплопроводности без удаления образующегося на поверхности контакта слоя расплава, можно разработать унифицированный способ описания всех этих методов и прийти к определению оболочкового формования как некоторого обобщенного способа формования.

Несмотря на то что в отдельных случаях элементарные стадии совпадают с операциями формования, в данной книге каждый этап рассматривается отдельно, для чего формование как бы вычленяется в отдельную стадию технологического процесса. Такое, на первый взгляд, искусственное разделение способствует более систематической классификации методов формования с позиций фундаментальных базовых механизмов. С таких позиций можно, например, определить формование раздувом как метод формования, при котором имеющая простую конфигурацию исходная заготовка подвергается деформации растяжения. При этом заготовка может быть получена экструзией (обычное экструзионно-выдувное формование), литьем под давлением (литьевое пневмоформование); можно себе представить процесс, в котором заготовка будет формоваться методом макания на пористом сердечнике или методом ротационного формования, а затем также подвергаться раздуву.

Аналогичным образом процесс «топ-форминг» (см гл. 1.1) представляет собой разновидность метода термоформования, при котором литьевая заготовка получается в результате последовательных стадий литья и прессования. Очевидно, что понимание основных базовых методов формования позволит разобраться в существе многих полезных технологических процессов, являющихся их своеобразными сочетаниями. По аналогии с методом «элементарных стадий» можно рассматривать эти базисные методы формования как «элементарные стадии» формования. Наконец, отделяя рассмотрение методов формования от рассмотрения стадий подготовки материала к формованию, можно сконцентрировать внимание на подробной разработке методов количественного описания технологического

процесса и анализе происходящих в ходе его структурных изменений.

Анализ технологии переработки полимеров с позиции элементарных стадий и методов формования можно также рассматривать как процесс расчленения сложного механизма на составляющие его части. Такой подход облегчает восприятие всей области переработки и позволяет сформировать единое представление. Однако неизбежным следствием такого подхода является рассредоточение базисных составляющих одного и того же технологического процесса по разным главам книги. Для облегчения задачи поиска описания отдельных элементарных стадий ниже приводится схематическое руководство, позволяющее без особого труда разобраться в наиболее распространенных технологических процессах (рис. 17.1 — 17.8). На этих рисунках указаны разделы, в которых изложен материал, необходимый для понимания и анализа любой части соответствующего технологического процесса.

На рисунках приведена следующая информация: 1) схематическое изображение всего технологического процесса, включая предшествующую и последующую стадии; 2) все этапы термической и механической предыстории полимера (каждый этап этой суммарной предыстории идентифицирован отдельно и указана его связь с конкретной стадией процесса и определенным видом машины); 3) соответствующие элементарные стадии, механизмы для реализации элементарных стадий и методы формования, учитывающие механические и термические воздействия, которым подвергается полимер в процессе переработки; здесь же приведены ссылки на соответствующие разделы книги.

Пример 17.1. Экструзия рукавной пленки

Все основные стадии процесса показаны на рис. 17.1 и 17.2, *в*. Представляющие интерес физические механизмы отдельных стадий, соответствующие разделы книги и основные формулы, описывающие отдельные механизмы процесса, приведены в табл. 17.1.

В заключение еще раз обратим внимание на выбор полимера, подлежащего переработке. После подробного анализа отдельных стадий процесса переработки и всего процесса в целом естественно поставить следующие вопросы: как выбрать полимеры, в максимальной степени удовлетворяющие требованиям того или иного процесса? Почему один полимер обладает большей технологичностью, чем другой? И наконец, можно ли сформулировать количественный критерий для оценки столь иллюзорной характеристики, как «технологичность»?

«Технологичность» можно попытаться определить как свойство полимера хорошо формоваться в процессах переработки, обладать предсказуемым поведением и не требовать слишком высоких затрат на переработку. Такое определение приводит к следующим выводам.

1. Для того чтобы полимер можно было считать технологичным, он должен обладать достаточно высокой термической стабильностью при температурах переработки в течение времени, в несколько раз превышающего среднее время пребывания в перерабатывающем

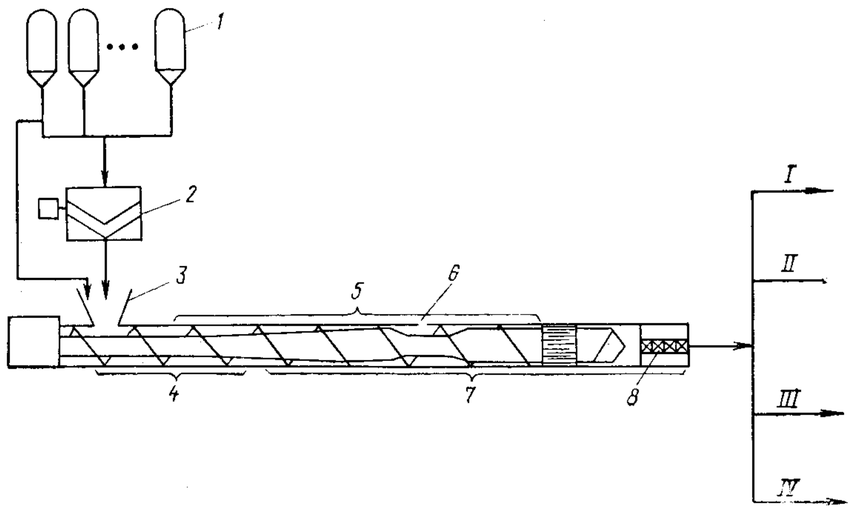


Рис. 17.1. Технологическая схема экструзии (в скобках указаны соответствующие разделы книги):

1 — силосы [транспортировка сыпучих материалов (гл. 8), распределение давлений в бункере (8.7), гравитационные потоки (8.8), агломерация (8.3)]; *2* — V-образные смесители [смешение (гл. 7.11), распределительное смешение (7.8), характеристика смесителей (7.2)]; *3* — бункер [движение сыпучего материала (гл. 8), распределение давлений (8.7), гравитационное течение в бункере (8.8)]; *5* — зона плавления [плавление вследствие диссипативного разогрева (9.7, 9.8, 12.2)]; *6* — зона дегазации (5.1, 5.5); *4* — зона питания [движение сыпучего материала (гл. 8), установившееся движение пробки (8.13), 12.2)]; *7* — зона дозирования [генерирование давления и перекачивание (гл. 10), винтовые насосы (10.3, 12.1), смешение (гл. 7,11), ламинарное и диспергирующее смешение (7.9, 7.10, 7.13, 11.3, 11.4, 11.6, 11.10)]; *8* — статический смеситель (11.7);
I — экструзионное формование (гл. 13); *II* — литье под давлением при помощи червячного пластикатора с осевым перемещением червяка (14.1); *III* — формование раздувом [непрерывная или периодическая экструзия заготовок (15.5)]; *IV* — термоформование из свежеэкструдированного листа (15.4).

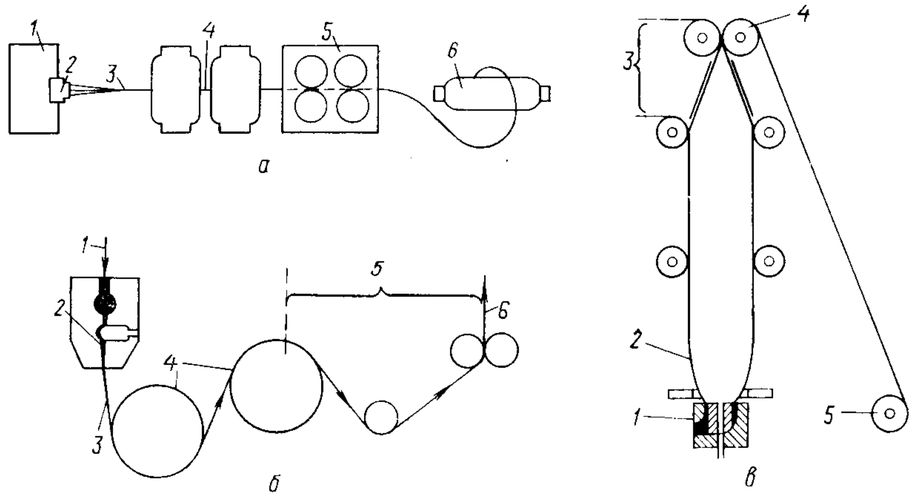


Рис. 17.2. Схемы типичных технологических процессов экструзионного формования (в скобках указаны соответствующие разделы книги):

а — экструзия волокна [*1* — формование волокна (13.3); *2* — капиллярное течение (13.1, 13.2); *3* — одноосная вытяжка волокна (6.8), формование надмолекулярной структуры — НМС (3.6, 3.9), отверждение (9.2, 9.3); *4* — транспортировка волокна приемными валками; *5* — холодная вытяжка (3.7); *6* — намотка волокна]; *б* — формование плоской пленки (5.4, 13.4) [*1* — течение расплава из экструдера в головку; *2* — формование листа или плоской пленки; *3* — плоскостная ориентация пленки (6.8), формование НМС (3.6, 3.9), отверждение (9.3—9.5); *4* — охлаждение на охлаждающих барабанах; *5* — область проявления фрикционных и трибоэлектрических эффектов; *6* — транспортировка тянущими валками]; *в* — экструзия рукавной пленки [*1* — формование рукава (5.4, 13.5 ; *2* — раздув рукава (6.8, 15.2), формование НМС (3.6, 3.9), отверждение (9.3, 9.4); *3* — область проявления фрикционных и трибоэлектрических эффектов; *4* — транспортировка сложенного рукава тянущими валками; *5* — намотка пленки на приемную бобину].

оборудовании. Кроме того, его молекулярная масса должна быть такой, чтобы при этих температурах он обладал достаточно высокой текучестью.

2. Один и тот же полимер, обладая высокой технологичностью по отношению к одному методу, может оказаться непригодным для формования другими методами. Поэтому следует говорить о «технологичности» только по отношению к конкретному методу формования. Так, говоря о формовании волокна, имеют в виду: применительно к экструзии — шприцуемость (способность экструдироваться без поверхностных дефектов, называемых дроблением поверхности и

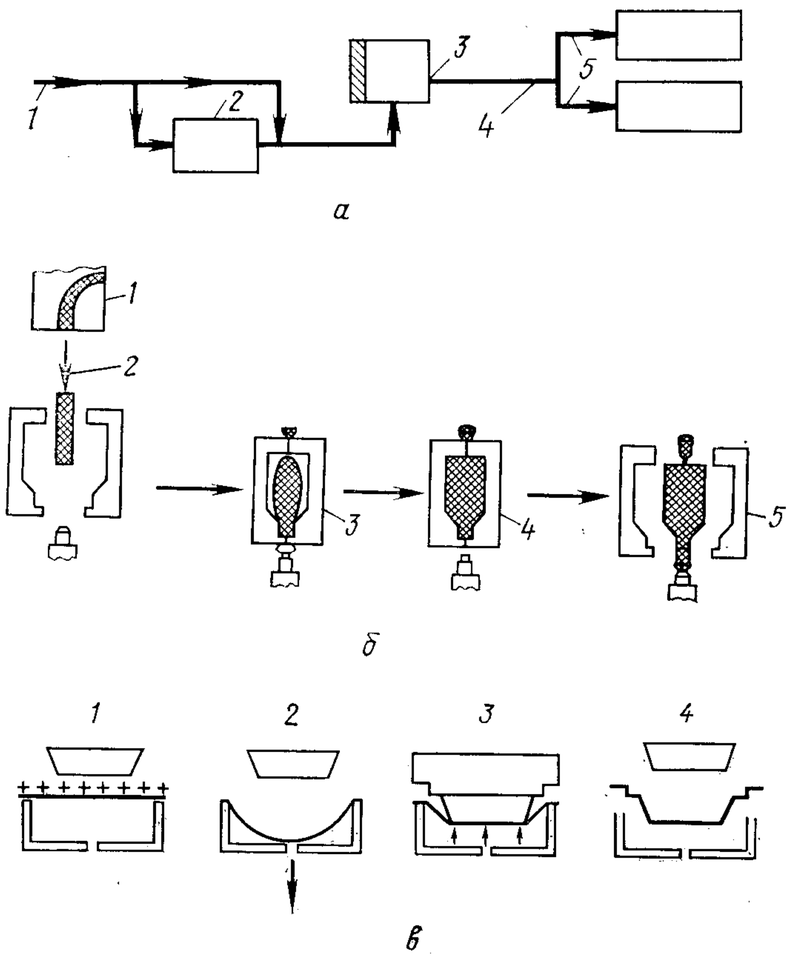
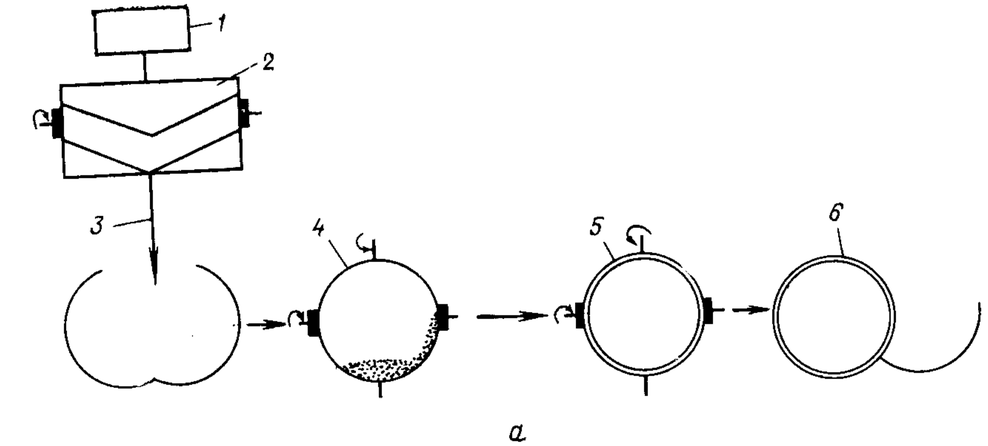
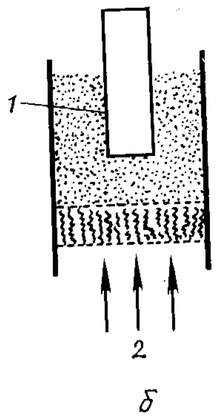


Рис. 17.3. Схемы трех периодических технологических процессов переработки пластмасс (в скобках указаны соответствующие разделы книги):

а — литье под давлением (14.1) [1 — поток расплава от червячного пластикатора с осевым перемещением червяка (см. рис. 17.1, поз. *3—8*); *2* — аккумулирование расплава; *3* — течение в форсунке, возникающее вследствие перемещения поршня (10.7, 10.8); *4* — течение в каналах круглого и некруглого поперечного сечения (13.1, 13.7, 14.1); *5* — заполнение полости формы (14.1), формирование НМС (3.6, 3.9, 14.1), отверждение (9.3, 9.4, 14.1, 14.2)]; *б* — формование раздувом (15.5) [*1* — течение в трубной головке при формовании полой цилиндрической заготовки (5.4, 13.5, 15.5); *2* — формование заготовки (13.2); *3* — плоскостная деформация заготовки (6.8), формирование НМС (3.6, 15.5); *4* — охлаждение (9.3, 9.4); *5* — извлечение изделия из формы]; *в* — термоформование (15.4) {*1* — нагрев (9.2—9.4); *2* — вакуумформование [двухосная вытяжка (6.8, 15.4), формование НМС (3.6, 3.9)]; *3* — механо- или пневмоформование; *4* — охлаждение и извлечение из формы 9.2, 9.3, 9.5)}.



а



б

Рис. 17.4. Технологические схемы переработки порошкообразных пластмасс (ссылки на соответствующие разделы книги приведены в скобках):

а — ротационное формование (Задача 9.3) {*1* — дробление (4.3, 11.6); *2* — смешение в V-образном смесителе (гл. 7.11) [распределительное смешение (7.8), характеристики смесей (7.2)]; *3* — загрузка в печь; *4* — формование [гравитационное течение порошка (8.8), спекание (9.6), плавление с подводом тепла за счет теплопроводности (5.5, 9.3, 9.4)]; *5* — охлаждение и отверждение изделия (9.4); *6* — выгрузка готового изделия}; *б* — спекание в псевдоожиженном слое (Задача 9.6): *1* — разогрев, плавление и спекание псевдоожиженного гранулята на нагретом сердечнике (5.5, 9.3, 9.4, 9.6); *2* — поток воздуха.

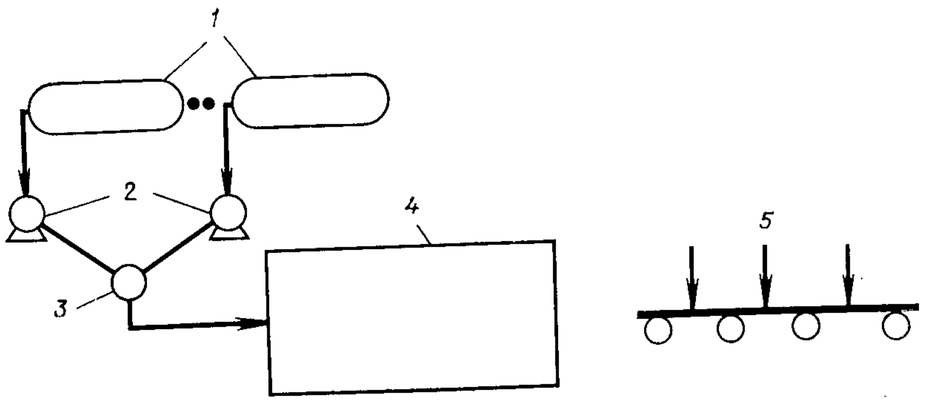


Рис. 17.5. Технологическая схема литья полиуретанов (разд. 14.2):

1 — хранение реагентов в резервуарах; *2* — подача реагентов насосами (10.7, 10.8, 10.10); *3* — турбулентное смешение реагентов в смесителе (7.1); *4* — формование разливом в горячую форму [неизотермическое течение в узких щелевых каналах, сопровождающееся химическими реакциями (14.2), нагрев за счет тепла химических реакций и тепла, подводимого за счет теплопроводности (14.2)]; *5* — сшивание после формования [конвективный нагрев и нагрев за счет тепла химических реакций (14.2)].

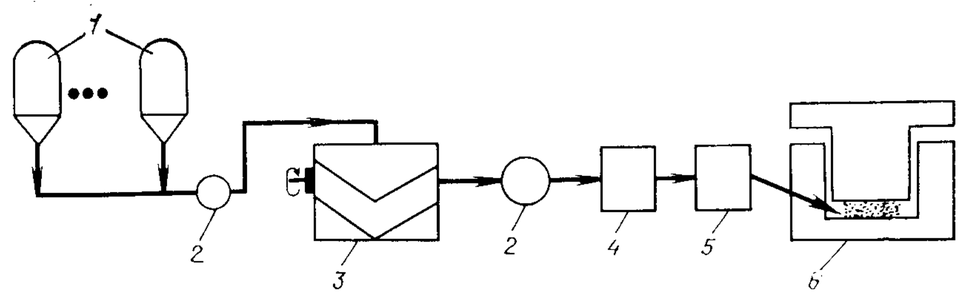


Рис. 17.6. Технологическая схема прессования (компрессионное формование):

1 — хранение в силосах (см. рис 17.1, поз. *1*); *2* — дозирование; *3* — V-образный смеситель (см. рис. 17.1, поз. *2*); *4* — таблетирование (8.9); *5* — диэлектрический нагрев таблетки (Задача 9,4); *6* — прессование [нагрев за счет теплопроводности (9.3, 9.4), течение при сжатии (10.9), нагрев за счет тепла химических реакций и тепла, подводимого за счет теплопроводности (14.2)].

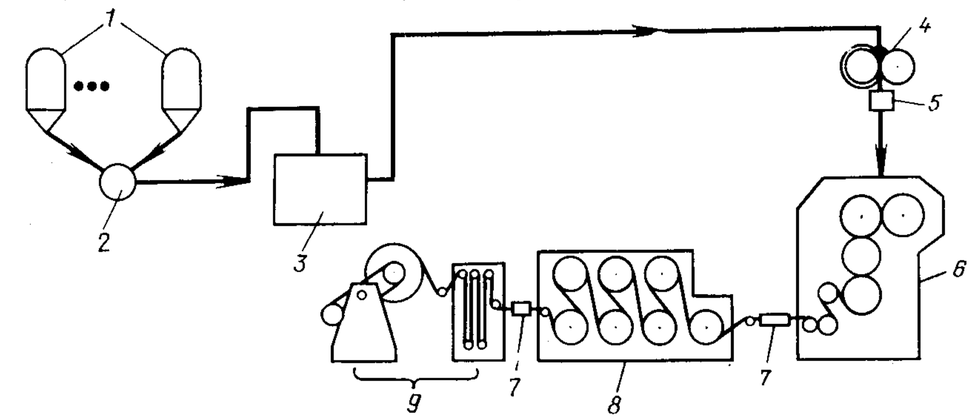


Рис. 17.7. Технологическая схема получения пленки каландровым методом (гл. 16):

1 — хранение полимеров и добавок в силосах (см. рис. 17.1, поз. *1*); *2* — дозирование; *3* — смешение в роторном смесителе [интенсивное смешение (11.4—11.6, 11.9), плавление с подводом тепла за счет теплопроводности и диссипативного разогрева (9.1)]; *4* — смешение на двухвалковых вальцах (10.5, 11.8, 16.1); *5* — контроль за отсутствием металлических включений; *6* — каландрование на L-образном каландре (гл. 16); *7* — контроль за толщиной; *8* — охлаждение пленки в блоке охлаждающих барабанов [охлаждение (9.2—9.5) и ориентация (6.8) пленки; формирование НМС (3.6)]; *9* — намотка пленки на приемную бобину.

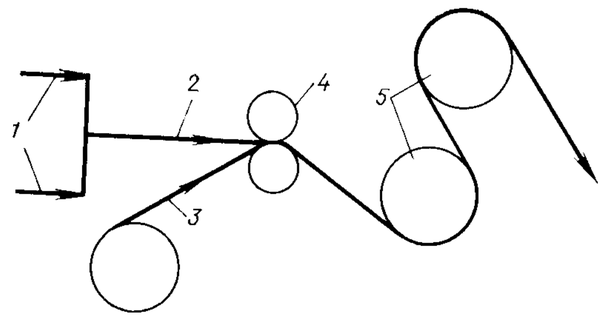


Рис. 17.8. Технологическая схема ламинирования:

1 — подача пленки с каландра или от экструдера; *2* — ориентация пленки (6.8); *3* — подача ламинируемого материала (подложки); *4* — дублирование пленки расплава с подложкой [адгезия (4.2)]; *5* — охлаждение ламинированной пленки на охлаждающих барабанах [охлаждение за счет теплопроводности (9.2—9.5)].

Таблица 17.1. Пример анализа последовательных стадий процесса экструзии рукавной пленки

Оборудование	Различные аспекты процесса; особенности оборудования	Раздел книги	Формулы
Силосы (бункера, хранилища)	Распределение давлений в бункере	8.7	(8.7-4)—(8.7-7)
	Агломерация	8.3	
	Гравитационное движение в бункере	8.8	
	Теоретические основы	4.3, 4.4, 8.1, 8.2	
V-ный смеситель	Статистическое распределительное смешение	7.8	
	Характеристики смесей	7.2, 7.3 7.1, 11.1, 11.2	(7.3-1)—(7.3-7)
Загрузочный бункер	Распределение давлений		
	Гравитационное движение в бункере		
	Теоретические основы (те же, что и для анализа силосов)	8.7, 8.8	(8.7-4)—(8.7-13)
Червяк	Установившееся движение сыпучего материала	8.13, 12.2	(8.13-7), (12.2-5)—(12.2-10)
	Уплотнение твердых частиц	8.9	(8.9-1), (8.9-2)
	Плавление материала в червяке в условиях скольжения пробки по корпусу	9.7, 9.8, 12.2	(9.8-22)—(9.8-24), (9.8-36), (9.8-53), (12.2-21), (12.2-25), (12.2-32)—(12.2-37)
	Диссипативный механизм плавления и смешения	9.10	
	Перекачивание и генерирование	10.3—12.1	(10.3-25), (10.3-32), (12.1-3), (12.1-9)
	Теоретические основы	4.3	
	Ламинарное и распределительное смешение	7.9,7.10,7.13, 11.3, 11.4, 11.6, 11.10	(11.10-26)
Смесительная насадка	Особенности физических явлений определяются конструкцией устройства	7.8, 11.7	(11.7-1), (11.7-2)
Головка для формования рукавной пленки	Формование кольцевой струи	13.5, 5.4	(13.5-6)
	Теоретические основы	13.1, 13.2	
Шахта (стадия раздува)	Двухосная ориентация пленки	6.8, 15.2	(15.2-3)—(15.2-17)
	Формирование надмолекулярных структур	3.6, 3.9	
	Затвердевание	9.3, 9.4, 9.5	
Закаточная стойка	Трение и трибоэлектричество	4.3, 4.4	

возникающих при достижении критической скорости сдвига); применительно к литью под давлением — формуемость (характеризуемая расстоянием, на которое расплав успевает проникнуть в спиральный канал эталонной формы). Формование волокна подробно рассматривалось в разд. 13.3 и 15.1, где анализировались аспекты, связанные с определением допустимой величины вязкости, при которой еще удается формовать волокно с экономически приемлемой скоростью, а также когезионной прочности расплава, лимитирующей возможные значения продольной вытяжки.

Проблема «шприцуемости» подробно рассмотрена применительно к экструзии ПТФЭ в связи с достижением критического напряжения сдвига при экономически приемлемых значениях производительности экструдера (разд. 13.2). Эмпирически определяемая «формуемость» зависит в основном от вязкости при установившемся течении, энергии активации вязкого течения, теплофизических характеристик полимера и динамической прочности (см. рис 6.5).

ПЭНП легко перерабатывается в рукавную пленку, потому что его продольная вязкость $\bar{\eta}^+(\dot{\varepsilon})$ возрастает с увеличением деформации растяжения (см. разд. 6.8).

Полимер, перерабатываемый методом термоформования, должен обладать явно выраженным и достаточно высоким пределом текучести во избежание провисания (см. разд. 15.4).

Таким образом, из изложенного можно сделать вывод, что если полимер не удается переработать каким-либо методом формования, то причину этого следует искать в реологических свойствах, таких, как η; $\eta(t)$; $\bar{\eta}^+(\dot{\varepsilon})$; ΔE_f; Ψ_1; Ψ_2 и $H(\ln \lambda)$.

3. Некоторые методы переработки полимеров рассчитаны на то, что формование надмолекулярных структур (структурирование) будет происходить непосредственно в самом процессе переработки. Примерами таких технологических процессов являются формование волокна и экструзионно-выдувное формование с предварительной вытяжкой. В первом примере волокно после фильерного формования для получения нужной структуры должно быть подвергнуто «холодной вытяжке» (см. разд. 3.7). Во втором примере характерное время релаксации полимера при температуре формования должно быть достаточно велико, для того чтобы в материале до начала охлаждения сохранилась большая часть созданной в процессе формования двухосной ориентации. Таким свойством обладают аморфные полимеры при температуре, несколько превышающей температуру стеклования. Можно назвать эту способность «структурируемостью»; она зависит как от реологических характеристик расплава полимера, так и от его механических свойств при $T_g < T < T_m$.

4. Невозможность применения для переработки (формования) полимера того или иного метода далеко не всегда определяется поведением полимера на заключительной стадии процесса. Так, оказывается, что качество «шприцуемости» полимера зависит не только от того, насколько равномерно и легко он течет через формующий инструмент головки; плохая шприцуемость, скорее, является следствием неудовлетворительного поведения полимера на любой из пред-

шествующих элементарных стадий: движения гранулята в зоне питания, плавления, гомогенизации и перекачивания (очевидно, что неудовлетворительная гомогенизация может оказаться причиной нестабильного течения в головке). В качестве примера можно сослаться на трудности, возникающие при вторичной переработке отходов производства пленки ПЭНП, которые плохо экструдируются из-за неудовлетворительной работы зоны загрузки, хотя реологические и теплофизические характеристики таких отходов полностью идентичны характеристикам исходного гранулированного ПЭНП. Другим примером может служить экструзия полипропилена и полиамидаполимеров, имеющих высокую температуру плавления и низкую вязкость расплава; переработка этих материалов при малых скоростях вращения червяков экструдеров и червячных пластикаторов оказывается практически невозможной из-за недостаточно интенсивного диссипативного разогрева.

Непластифицированный асбонаполненный ПВХ, применяемый для изготовления линолеума, можно формовать в виде листов, экструдируя его через щелевую фильеру листовальной головки. При этом, однако, возникают следующие трудности: во-первых, поливинилхлоридная композиция может подвергаться интенсивной термодеструкции из-за сильного разогрева высоковязкого расплава; во-вторых, будет происходить сильный износ корпуса и червяка экструдера, вызванный абразивными свойствами композиции и выделением агрессивных продуктов термодеструкции ПВХ (хлористый водород), повышающих интенсивность износа. Поэтому целесообразнее формовать линолеум методом каландрования, при котором удельная механическая работа, воздействующая на полимер при переработке, существенно меньше (ниже скорости сдвига, поскольку оба валка вращаются в одном и том же направлении).

Можно привести множество других примеров, которые позволяют сделать следующий вывод: неудовлетворительные технологические свойства полимера чаще всего не связаны с его реологическими характеристиками на стадии окончательного формования, а обусловлены неспособностью полимера выдерживать без нежелательных последствий термическое и механическое воздействие, которому он подвергается в процессе переработки. К числу свойств, которые обусловливают плохую перерабатываемость полимера, следует отнести малую насыпную плотность, низкий коэффициент трения, низкую вязкость расплава, склонность к термической и окислительной деструкции, а также когезионное разрушение при малых удлинениях, ответственное за плохое диспергирование добавок при смешении полимеров на вальцах.*

5. Очевидно, что во всех приведенных выше примерах неудовлетворительной перерабатываемости, вызванной несоответствием реологических свойств требованиям стадии формования или несоответствием других свойств требованиям, предъявляемым особенностями

* *Уайт Дж. Л.* «Перерабатываемость каучуков и их реологические свойства», Rubber Chem. Technol., **50**, 163—185 (1977).

элементарных стадий, нельзя установить простых взаимосвязей между критическим уровнем соответствующего свойства и недостаточной перерабатываемостью полимера. Причина этого достаточно проста — в реальных процессах переработки даже самые простые случаи течения в головках по характеру деформирования и температурной предыстории оказывается более сложными, чем модельные течения, реализуемые при определении вискозиметрических, механических и теплофизических характеристик. Так, в большинстве случаев течение расплава в процессах переработки носит неизотермический характер и не сводится к одномерному вискозиметрическому течению. То же можно сказать и о режимах деформации при ориентации пленок и вытяжке волокна, которые также не являются ни изотермическими, ни однородными.

Невозможность установления количественной связи между значением той или иной характеристики и утратой перерабатываемости применительно к процессам формования рукавной пленки и литья с раздувом рассмотрена более подробно в разд. 6.8 и 15.4.

Ясно, что для более глубокого понимания процесса переработки полимеров необходимо располагать более подробной информацией, полученной в аналогичных условиях. Это поможет разработать количественные методы оценки структурных эффектов переработки полимеров.

ПРИЛОЖЕНИЕ. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

1. Вязкость расплава

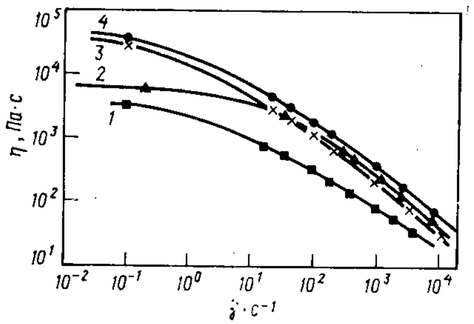
1. Определение вязкости расплава при нулевой скорости сдвига (η_0) и при низких ее значениях проводили в соответствии с эмпирическим правилом Кокса—Мерца* методом динамических испытаний на механическом спектрометре.

2. Определение вязкости расплава при больших скоростях сдвига проводили на капиллярном вискозиметре «Инстрон». При расчете вязкости учитывали поправки Рабиновича и Бэгли.

3. На рис. П.1—П.3 представлены зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига при одной температуре для 13 серийно выпускаемых полимеров.

4. В табл. П.1 представлены константы степенного закона течения уравнения (6.5-2), уравнения Эллиса [уравнение (6.5-6)] и уравнения Керри [уравнение (6.5-8)], рассчитанные из кривых течения $\eta(\dot{\gamma})$, приведенных на рис. П.1—П.3, при трех различных температурах.

* В соответствии с эмпирическим правилом Кокса—Мерца комплексная вязкость $|\eta^*(\omega)|$ равна эффективной вязкости расплава при условии равенства частоты деформирования и скорости сдвига: $|\eta^*(\omega)| = \sqrt{[\eta'(\omega)]^2 + [\eta''(\omega)]^2} = \eta(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma}=\omega}$ [*W. P. Cox and E. H. Merz. J. Polym.* Sci., **28**, 619—622 (1958)].



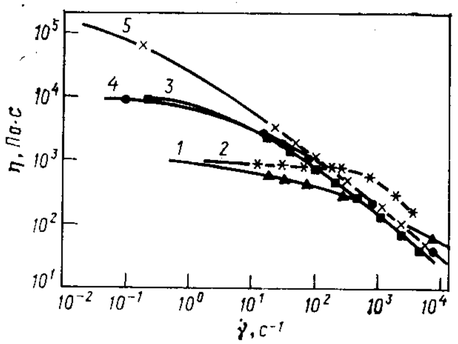


Рис. П.1. Зависимость вязкости расплава η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$:

1 — полипропилен (CD 460), 463 К; *2* — полиметилметакрилат (лусит ТМ 147), 513 К; *3* — полипропилен (Е612), 483 К; *4* — полиакрилонитрилбутадиенстирол (АМ-1000), 463 К.

Рис. П.2. Зависимость вязкости расплава η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$:

1 — найлон 8200, 503 К; *2* — полистирол (лексан ТМ), 573 К; *3* — полистирол (дилен ТМ 8), 483 К; *4* — полиакрилонитрилстирол (лустран ТМ 31-1000), 493 К; *5* — ударопрочный полистирол (LX-2400), 463 К.

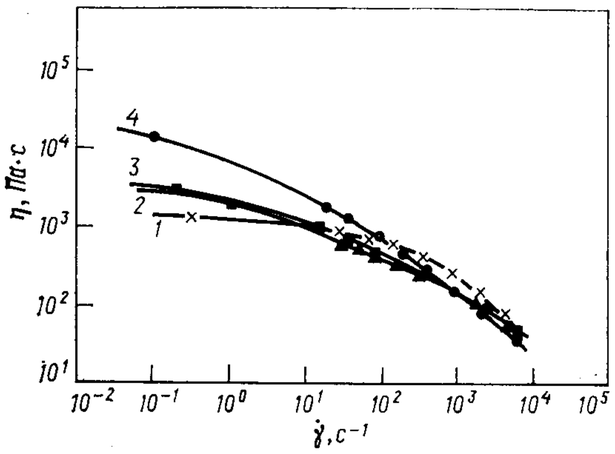


Рис. П.3. Зависимость вязкости расплава η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$:

1 — полиэтилен высокой плотности (алатон ТМ 7040), 473 К; *2* — полиэтилен низкой плотности (алатон ТМ 1540), 453 К; *3* — полиэтилакрилат (DPDA 6169), 463 К; *4* — сополимер этилена с винилацетатом (вистафлекс ТМ_9058), 493 К.

2. Теплоемкость и плотность полимеров в твердом состоянии и в расплаве

1. Теплоемкость определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра модели «Перкин—Эльмер 1В».

2. Плотность полимеров при комнатной температуре (насыпная масса) и плотность при 150 °С * определяли с помощью капиллярного реометра «Инстрон». Вход в резервуар реометра запирали латунной пробкой и спрессовывали заданную навеску полимера, регистрируя его объем и уровень давления.

Полученные результаты представлены на рис. П.4 для всех полимеров, перечисленных в табл. П.1.

* Из кривых теплоемкости видно, что для некоторых полимеров температуры плавления T_m или температуры стеклования T_g выше 150° С.

Таблица П.1. Реологические характеристики полимеров

Полимер	Температура, К	Степенной закон			Модель Кэрри			Модель Эллиса		
		диапазон скоростей сдвига, c^{-1}	$m \cdot 10^{-4}$, Па·с^n	n	диапазон скоростей сдвига, c^{-1}	n	λ, с	$\eta_0 \cdot 10^{-3}$, Па·с	диапазон напряжений сдвига $\times 10^2$, МПа	α	$\tau_{1/2} \cdot 10^{-4}$, Па
Ударопрочный полистирол LX-2400[а]	443	1—70	7,58	0,20	50—1000	0,26	6,77	210	20—40	4,66	5,09
	463	1—70	4,57	0,21	50—1000	0,22	5,31	148	9—16	4,80	3,29
	483	1—70	3,61	0,19	100—3000	0,16	2,57	105	5—19	4,74	2,22
Полистирол дилен ТМ 8[б]	463	1—45	4,47	0,22	30—6000	0,24	0,27	140	10—27	4,51	6,04
	483	1—40	2,38	0,25	30—4000	0,27	0,32	9,2	6—18	3,85	3,17
	498	1—50	1,56	0,28	30—4000	0,30	0,35	6,6	5—17	3,67	2,27
Полистиролакрилонитрил лустран ТМ 31-1000[а]	463	1—90	9,0	0,21	100—8000	0,21	0,17	22	23—56	4,40	12,6
	493	1—80	3,22	0,27	80—8000	0,28	0,18	9,0	10—32	3,59	5,03
	523	1—80	1,11	0,35	100—5000	0,36	0,25	4,2	5—20	2,76	1,80
Полиакрилонитрилбутадиенстирол АМ-1000[г]	443	1—55	11,9	0,25	100—2000	0,29	0,82	79,5	30—60	3,31	8,98
	463	1—60	6,29	0,25	100—3000	0,26	0,73	44	18—50	3,85	4,79
	483	1—70	3,93	0,25	40—4000	0,25	0,57	26	10—25	3,33	3,18
Полипропилен CD 460[в]	453	1—40	0,679	0,37	70—4000	0,38	0,49	4,21	3—14	2,72	0,957
	463	1—35	0,489	0,41	70—4000	0,41	0,51	3,2	2—14	2,50	0,719
	473	1—40	0,435	0,41	50—3000	0,41	0,40	2,5	2—13	2,49	0,717
Полиэтиленэтилакрилат DPDA-6169[д]	443	1—60	1,21	0,38	80—6000	0,42	0,40	5,4	6—30	2,71	2,24
	463	1—40	0,691	0,43	10—3000	0,58	1,08	3,5	3—25	2,39	1,40
	483	1—60	0,377	0,48	40—1000	0,50	0,51	2,3	2—25	2,13	0,702

а) Фирма «Монсанто».
б) ARCO.
в) Фирма «Эксон кэмикл».
г) Объединение «Борг—Вернер».
д) Объединение «Юнион карбайд».

Продолжение табл. П.1

Полимер	Температура, К	Степенной закон				Модель Керри				Модель Эллиса		
		диапазон скоростей сдвига $\times 10^{-2}$, $с^{-1}$	$m \cdot 10^{-4}$, $Па \cdot с^n$	n	$\eta_0 \cdot 10^{-3}$, $Па \cdot с$	диапазон скоростей сдвига, $с^{-1}$	n	λ, с	$\eta_0 \cdot 10^{-3}$, $Па \cdot с$	диапазон напряжений сдвига $\times 10^2$, МПа	α	$\tau_{1/2} \cdot 10^{-4}$, Па
Полиэтилен высокой плотности алатон ТМ 7040[е]	453	1—60	0,619	0,56	2,1	100—1200	0,54	0,07	2,1	8—28	2,57	7,50
	473	1—10	0,468	0,59	1,52	100—1200	0,50	0,08	1,5	6—25	2,51	7,49
	493	1—10	0,373	0,61	1,17	180—1400	0,58	0,05	1,2	5—20	2,49	7,67
Полиэтилен низкой плотности алатон ТМ 1540[е]	433	1—40	0,936	0,41	6,3	80—1000	0,42	0,59	6,3	6—30	2,56	1,52
	453	1—65	0,521	0,46	3,2	100—7000	0,47	0,47	3,2	4—20	2,22	0,906
	473	1—60	0,431	0,47	1,7	100—1000	0,48	0,21	1,7	3—18	2,23	1,2
Найлон	498	1—25	0,262	0,63	1,6	100—2000	0,63	0,27	1,6	4—30	1,64	1,06
Капрон ТМ 8200[ж]	503	1—20	0,195	0,66	1,3	100—2000	0,65	0,32	1,3	3—30	1,70	1,3
	508	1—23	0,181	0,66	1,1	100—2000	0,68	0,36	1,1	3—30	1,61	1,04
Полипропилен Е 612[в]	483	1—30	3,21	0,25	35	100—3500	0,24	1,05	35	0,01—3	4,19	3,55
	513	0,5—30	2,24	0,28	19,8	50—3500	0,27	0,81	19,8	0,005—3	3,76	2,52
Полиметилметакрилат лусит ТМ 147[е]	493	1—60	8,83	0,19	13	100—4000	0,19	0,09	13	20—45	5,23	14,4
	513	1—60	4,27	0,25	6,0	100—4000	0,25	0,07	6,0	12—33	3,68	7,36
	533	1—70	2,62	0,27	2,9	100—4000	0,36	0,11	2,9	9—24	4,06	8,56
Поликарбонат лексан ТМ [ж]	553	1—10	0,839	0,64	1,52	0,01—3000	0,26	0,002	1,5	12—80	2,23	94,6
	573	1—10	0,431	0,67	0,8	0,01—2000	0,26	0,002	0,8	8—58	2,76	63,8
	593	1—10	0,108	0,80	0,42	0,01—2500	0,53	0,002	0,4	4—30	2,06	73,4

[е] Фирма «Е. И. Дюпон де Неморс».
[ж] Объединение «Эллайд кэмикл».

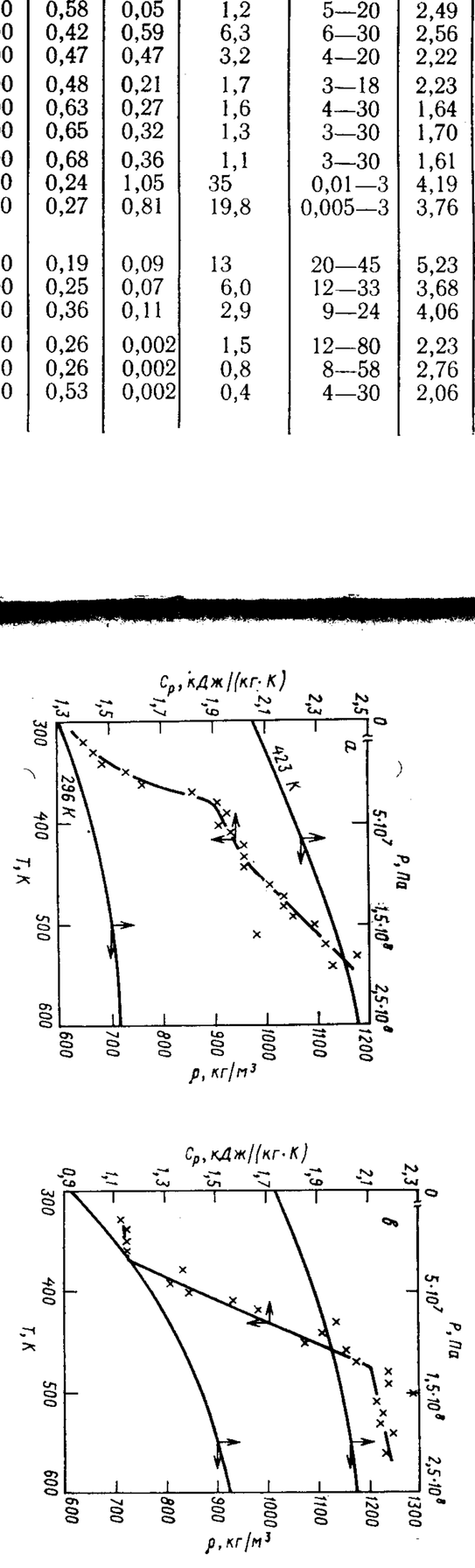
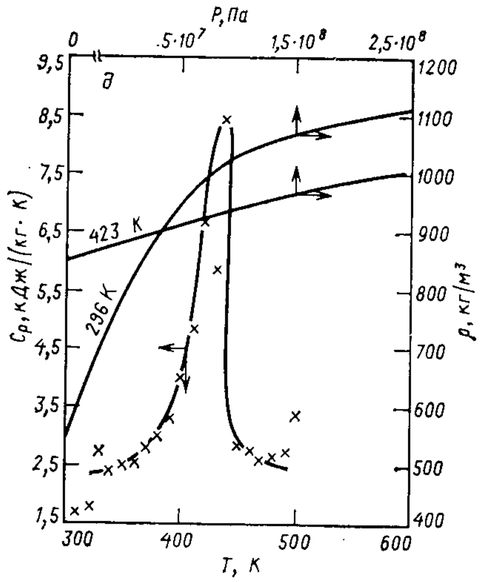
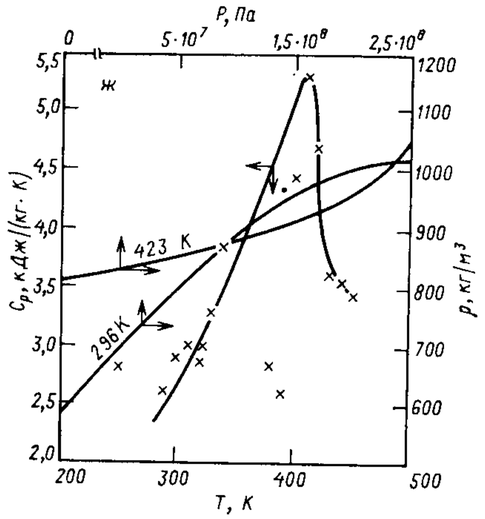
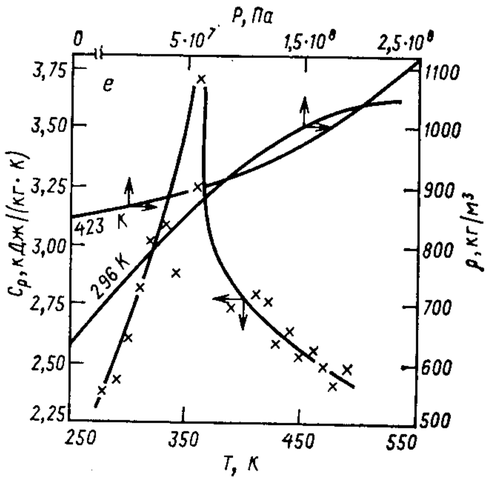


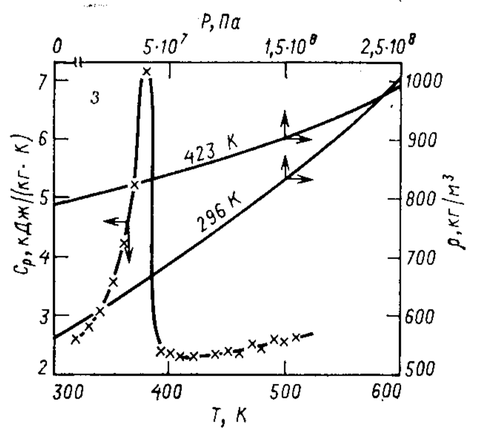
Рис. П.4. Зависимость теплоемкости от температуры и плотности от давления для полимеров:

а — ударопрочный полистирол LX 2400; *б* — полистирол дилен ТМ 8; *в* — полиакрилонитрилстирол 31-1000; *г* — полиакрилонитрилбутадиенстирол АМ-1000;



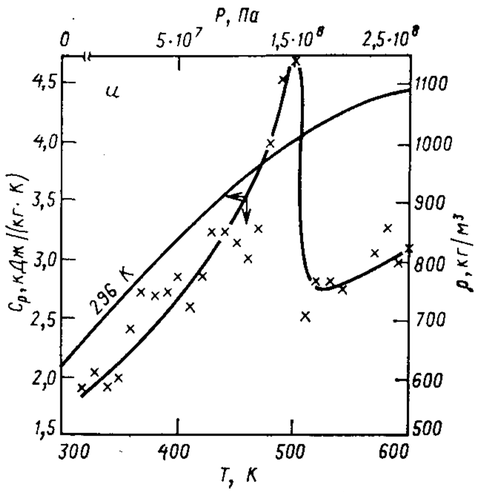


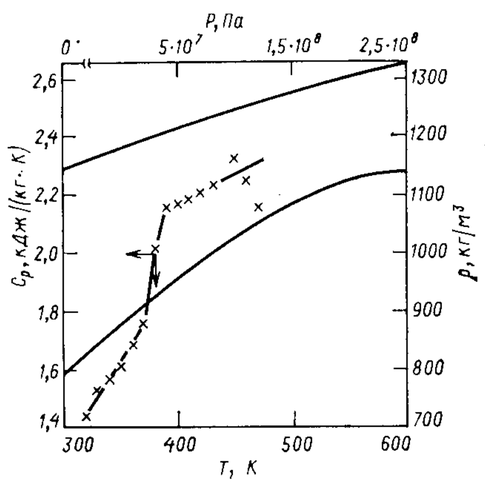


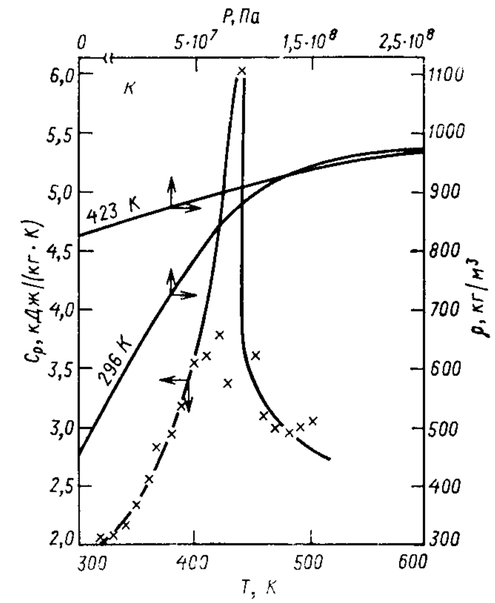


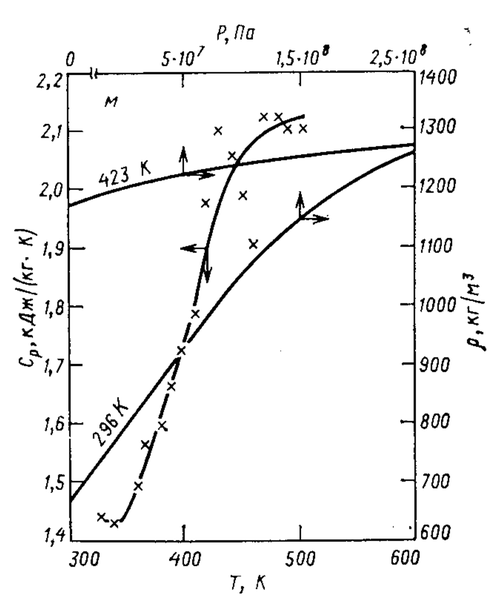
Зависимость темплоемкости от температуры и плотности от давления для полимеров:

д — полипропилен СД 460; *е* — полиэтилакрилат DPDA 6169; *ж* — полиэтилен высокой плотности алатон ТМ 7040; *з* — полиэтилен низкой плотности алатон ТМ 1540;









Зависимость теплоемкости от температуры и плотности от давления для полимеров:

и — полиамид капрон ТМ 8200; *к* — полипропилен Е 612; *л* — полиметилметакрилат лусит ТМ 147; *м* — полистирол лексан ТМ.

Условные обозначения

a — коэффициент температурной зависимости вязкости в степенном законе течения (6.5-5);

a_T — коэффициент приведения при температурно-временной суперпозиции (6.4-10);

A — конусность сердечника червяка (12.2-23); элемент межфазного слоя (7.9);

$b = -a(T_1 - T_0)$ — безразмерный коэффициент температурной зависимости вязкости в степенном законе течения (10.2-43); $b' = b/n$ (10.2-45);

Br — число Бринкмана (9.8-26);

C — коэффициент когезии (8.6-2);

C_w — коэффициент адгезии на стенке (8.6-8);

C_i — мольная концентрация i-го вещества;

C_p — теплоемкость при постоянном давлении;

C_v — теплоемкость при постоянном объеме;

C_s — теплоемкость твердого полимера при постоянном давлении;

C_m — теплоемкость расплава при постоянном давлении;

D — диаметр;

D_s — диаметр сердечника червяка (12.2-1);

D_b — внутренний диаметр цилиндра экструдера (12.2-1);

D_f — диаметр последнего витка червяка (10.11-6);

D_{AB}, D — коэффициенты диффузии (5.1-23); (5.5-4);

De — число Деборы (2.1-5);

e — ширина стенки винтового канала (10.3-6);

e_v — интенсивность теплового потока за счет диссипативного разогрева, отнесенная к единице объема при вязком течении (13.1-5а);

E — модуль Юнга; число последовательно расположенных элементов в статическом смесителе (11.7-1);

E_v — суммарная мощность теплового потока, возникающего вследствие превращения механической энергии в тепловую (11.3-19);

f — кинематический коэффициент трения (4.3); ориентационная функция (3.9-3);

f' — статический коэффициент трения (4.3-4);

f_w, f'_w — значения статических коэффициентов f и f' на стенке (8.6-8);

ff — коэффициент подвижности (8.8-1);

$f(t)\,dt$ — функция распределения времен пребывания (7.11);

$f(\gamma)\,d\gamma$ — функция распределения деформаций (7.10);

f_L — поправка, учитывающая утечки, в выражении, описывающем обратное течение в червячных экструдерах (10.3-33);

F — сила;

F_N — нормальная сила;

F_d — коэффициент формы для вынужденного потока в червячном экструдере (10.3-26);

F_P — коэффициент формы для потока под давлением в червячных экструдерах (10.3-27);

$F(t)$ — интегральная функция распределения времен пребывания (7.11-2);

$F(\gamma)$ — интегральная функция распределения деформаций (7.10-11);

$F(n, \beta)$ — коэффициент формы при течении степенной жидкости через кольцевые каналы (13.5-6);

F — суммарный коэффициент лучеиспускания и формы (9.2-2);

g — ускорение свободного падения;

$g(t)\,dt$ — дифференциальная функция распределения времен пребывания (7.11);

$g(\gamma)\,d\gamma$ — дифференциальная функция распределения деформаций (7.10);

G — безразмерный градиент давления (10.2-19); массовый расход (12.2-1);

G' — действительная компонента динамического модуля, упругий модуль сдвига (Пример 6.2);

G'' — динамический модуль потерь (Пример 6.2);

$G(t)$ — интегральная функция распределения времен пребывания (7.11-1);

$G(t - t')$ — релаксационный модуль в уравнении Годдара—Миллера и в уравнениях линейной вязкоупругости (6.3-7);

h — половина расстояния между двумя валками, двумя параллельными плоскостями или двумя сближающимися дисками (10.5); коэффициент теплоотдачи (9.2-1);

$h = H/W$ — относительная глубина винтового канала червяка (10.3-23);

H — энтальпия (3.6-1); глубина винтового канала, зазор между параллельными пластинами (10.2-6);

H_0 — половина минимального зазора между валками (10.5);

H_1 — полутолщина полосы, притягиваемой между валками, а также половина зазора между валками в сечении с координатой X_1 (10.5);

H_2 — половина зазора между валками в сечении с координатой X_2 (10.5);

$H(\ln \lambda)$ — логарифмический спектр времен релаксации;

I — интенсивность разделения (7.6-1);

i_{A_i} — составляющая потока массы вещества A в направлении i по отношению к среднемассовому расходу (5.1-23);

$J(t)$ — зависящая от времени податливость при ползучести (6.4-4);

J_n — функция Бесселя n-го порядка (табл. 9.1);

k — коэффициент теплопроводности; константы в уравнении Стефана—Ньюмана (9.3-34); отношение сжимающих напряжений в горизонтальном и вертикальном направлениях в бункере (8.7-2); коэффициент сопротивления головки (12.1-4);

k_s, k_m — коэффициент теплопроводности твердого полимера и полимера в расплаве (9.8);

k_f, k_r — константы скоростей прямой и обратной реакций (14.2-1);

l — осевая длина червяка (10.3-7);

L — характерная длина канала течения;

L_s — шаг винтового канала червяка (10.3-5);

L^* — эффективная длина капилляра с учетом концевых эффектов (13.1-1);

m — константа в степенном законе течения (коэффициент консистенции) (6.5-3);

$m_0 = m(T_0)$ — где T_0 — температура приведения (9.8-1);

m'_1, m'_2 — параметры, аналогичные m в степенном законе течения для Ψ_1 и Ψ_2 (6.7);

M — молекулярная масса; безразмерное отношение скрытой теплоты и теплосодержания (9.8-25);

M_0 — молекулярная масса мономерного звена;

$\overline{M}_n$ — среднечисловая молекулярная масса (2.1-1);

$\overline{M}_W$ — среднемассовая молекулярная масса (2.1-2);

$\overline{M}_z = M_0 \sum X^3 C_x / \sum X^2 C_x$ (z — средняя молекулярная масса; C_x — мольная концентрация цепей, содержащих X мономерных единиц);

$\overline{M}_{z+1} = M_0 \sum X^4 C_x / \sum X^3 C_x$ ($z + 1$ — средняя молекулярная масса);

M_1, M_2 — функции памяти в модели Берштейна—Керсли—Запаса (6.3-18);

$M(t - t')$ — функции памяти в модели линейной вязкоупругости и в интегральных моделях, записанных во «вмороженных» координатах (6.3-14);

$\boldsymbol{n}$ — единичный вектор внешней нормали;

n — показатель степени в степенном законе течения, а также параметр в модели Керри;

n_1', n_2' — параметры, аналогичные n в степенном уравнении, для ψ_1 и ψ_2 (6.7);
N — частота вращения червяка (10.3-1);
N_{ent} — входовая поправка на длину капилляра (13.1-1a);
N_{ex} — поправка выхода на длину капилляра (13.1-1a);
N (Г) — входовая поправка на длину капилляра по Бэгли (13.1-1);
Nu — число Нуссельта (13.1-10);
N_i (x, y) — конфигурационная функция в методе конечных разностей (16.3-1);
p — объемное содержание меньшей компоненты (7.3-5); давление;
P_a — атмосферное давление;
P_W — мощность (10.5-22);
$\mathscr{P} = P + pgz$ (12.1-2);
$\boldsymbol{q}$ — вектор теплового потока (5.1-22);
q — удельный объемный расход, отнесенный к единичной ширине (10.2-7);
q_d — удельный объемный расход потока в вынужденном течении, отнесенный к единичной ширине (10.2-3);
q_p — удельный расход потока под давлением, отнесенный к единичной ширине (10.2-9);
Q — объемный расход (7.11-5); объемный расход вынужденного течения (10.3);
Q_p — объемный расход потока под давлением (10.3);
Q_h — суммарный тепловой поток, подводимый в смеситель (11.3-20);
Q_D — объемный расход через головку экструдера (12.1-4);
Q_s — объемный расход через экструдер (12.1-3);
r — радиальная координата в цилиндрических и сферических координатах; толщина полос (7.8-1);
R — радиус; газовая постоянная;
R_i — внутренний радиус кольцевой щели (13.5);
R_0 — внешний радиус кольцевой щели (13.5);
R_f — радиус пузыря пленки, получаемой рукавным методом, на границе застывания (15.2);
R_L, R_c — продольный (меридиональный) и окружной (широтный) радиусы кривизны (15 3-1), (15.3-2);
R (r) — коэффициент корреляции (7.5-2);
R (т) — коэффициент автокорреляции (7.13-11);
$S = 1/n$ — величина, обратная показателю степени в степенном законе течения (10.2);
sign — знак функции (10.2-21);
S — масштаб разделения (7.5-1); энтропия;
S^2 — выборочная дисперсия, полученная при исследовании серии образцов (7.3-6);
S_R — обратимая составляющая деформации сдвига (13.2-2);
t — время;
$\bar{t}$ — среднее время пребывания (7.11-4);
t_0 — минимальное время пребывания (7.11-2);
$t_{1/2}$ — половина времени формования при прессовании (10.9-13);
t_f — доля времени, в течение которого частица движется в верхней части канала червяка (11.10-8);
T — температура;
T_m — температура текучести;
T_g — температура стеклования (2.1);
T_c — температура кристаллизации;
T_s — температура твердого полимера (9.8);
T' — избыточная температура (9.5-3);
T_w — температура стенки;
$\mathscr{T}$ — крутящий момент (6.7-16);
u_i — безразмерные компоненты скорости (10.2-18);
U — внутренняя энергия (5.1); тангенциальная скорость валков каландра (10 5-3);

U_1 — безразмерный параметр, учитывающий диссипативный разогрев при вязком течении полимерных расплавов (9.8-51);
U_2 — безразмерный параметр, учитывающий температурную зависимость вязкости при определении объемного расхода вынужденного течения (9.8-19);
v — вектор скорости;
v_i — компоненты вектора скорости;
V — объем;
V_0 — скорость движения пластины в плоскопараллельном течении (10.2);
V_B — скорость движения цилиндра экструдера относительно червяка (10.3-3);
$\hat{V}$, $\hat{V}_c$, $\hat{V}_a$ — удельный объем полимера, его кристаллической и аморфной фаз (3.5-1);
w_A — интенсивность плавления, отнесенная к единице площади (9.3-34);
w_L — интенсивность плавления, отнесенная к единице длины (9.3-35);
w_T — суммарная интенсивность плавления (9.9-1);
W — ширина канала червяка;
x, y, z — декартовы координаты;
X — ширина твердой пробки (12.2-13);
X_1, X_2 — координаты сечений, в которых полимер входит в зазор и отделяется от валков каландра (10.5);
y_i — мольная доля (2.1-1);
Z_s — длина развертки винтового канала одного витка червяка двухчервячного экструдера, замеренная у сердечника канала червяка (10.11-3);
Z_T — полная длина развертки винтового канала, требующаяся для расплавления полимера (12.2-29);
α — коэффициент температуропроводности (5.5); безразмерный параметр в модели Эллиса (7.5-6); угол входа, образующийся на участке входа в капилляр с параболическим раструбом (13.2-5);
α_m — ориентация площадки главных напряжений в некоторой точке твердого тела (8.4-5);
α_s, α_l — коэффициенты температуропроводности полимеров в твердом состоянии и в расплаве (9.3);
α_x, α_y, α_z — направляющие углы (7.9-2);
β — параметр в формуле зависимости вязкости от давления (пьезокоэффициент вязкости) (6.1-1);
$\beta = R_0/R_i$ — отношение радиусов концентрических цилиндров (11.3-5);
β, β_w — углы трения между гранулами или частицами порошка и между гранулами и стенкой (8.6-1), (8.6-8);
$\boldsymbol{\gamma}$ — сдвиговая деформация; полная деформация (6.4-1);
$\bar{\gamma}$ — средняя деформация (7.10-2);
$\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ — тензор скоростей деформаций (5.1-26);
$\dot{\gamma}$ — величина $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ (6.5-1);
$\dot{\gamma}_w$ — скорость сдвига на стенке (6.7-11);
Γ — поверхностное натяжение (4.1); градиент скорости;
$\Gamma_w = 4Q/\pi R^3$ — ньютоновская скорость сдвига на стенке капилляра (6.7-1);
δ — эффективный угол трения (8.6-6); толщина слоя пленки расплава на поверхности пробки (9.8);
$\boldsymbol{\delta}$ — единичный тензор;
$\boldsymbol{\delta}_i$ — единичные векторы (5.1-7);
δ_f — радиальный зазор между гребнем винтовой нарезки и внутренней поверхностью корпуса экструдера (10.3);
ΔP — перепад давления вдоль участка длины канала или в области течения;

ΔE — энергия активации вязкого течения (6.1-1);
ε — деформация растяжения;
$\dot{\varepsilon}$ — скорость одномерной деформации растяжения;
$\dot{\varepsilon}_{pl}$ — скорость плоской деформации растяжения;
$\dot{\varepsilon}_{bi}$ — скорость двухмерной деформации растяжения;
$\zeta = H/H_1$ — безразмерное расстояние между непараллельными пластинами (10.4-5);
η — зависящая от скорости сдвига неньютоновская вязкость (6.3-5);
$\eta = y/\delta$ — безразмерная координата (9.8-16);
η_0 — вязкость при нулевой скорости сдвига;
$\bar{\eta}$ — продольная вязкость;
$\bar{\eta}^+$ — коэффициент увеличения продольного напряжения (вязкость) (6.8-24);
θ — угловая координата и долгота, используемые в цилиндрических и сферических координатах; угол подъема винтового канала червяка (10.3); безразмерная температура (9.3-14);
$\theta_в$, θ_s — угол подъема винтового канала, определенный соответственно на наружном диаметре и у сердечника червяка (12.1-3);
λ — время релаксации (2.1); параметр в модели Керри (6.5-3); теплота плавления (9.3-29); безразмерная продольная координата в математической модели вальцевания (10.6-21);
μ — вязкость ньютоновской жидкости (5.1-21);
μ_f — вязкость в радиальном зазоре червячного экструдера (10.3-33);
ξ — безразмерная координата x, y или z;
π — суммарный тензор напряжений ($P\boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\tau}$) (5.1-16);
ρ — плотность; безразмерная радиальная координата (11.3-5); вектор положения;
$\rho = x/\sqrt{2RH_0}$ — безразмерная продольная координата (10.5-10);
ρ_m, ρ_s — плотность расплава и твердого полимера (9.8);
σ — нормальное напряжение; постоянная в законе лучеиспускания Стефана—Больцмана (9.2-2);
σ_w — нормальное напряжение (давление); нормальное напряжение на стенке (8.2-1), (5.6-3);
σ^2 — дисперсия;
σ_{min}, σ_{max} — главные напряжения в твердом теле;
τ — напряжение сдвига (8.2-1); девиатор тензора напряжений; безразмерное время (9.4-6);
τ_w, τ_w^* — напряжение сдвига на стенке, скорректированное напряжение сдвига на стенке (6.7-3), (13.1-1);
τ_m, τ_{max} — максимальное напряжение сдвига, действующее вдоль линии тока в вальцах и наибольшее из максимальных напряжений сдвига (11.8-4);
$\varnothing$ — сферическая координата (полярное расстояние); угол трения в зоне питания (8.13-1); часть зазора, занятая диспергируемой фазой (11.4-2);
$\boldsymbol{\Phi}$ — безразмерный комплекс в уравнении, определяющем интенсивность процесса плавления (12.2-20);
χ — безразмерная координата (10.8-22);
ψ — безразмерная интенсивность плавления в червячном экструдере;
Ψ_1, Ψ_2 — первый и второй коэффициенты нормальных напряжений;
$\boldsymbol{\omega}$ — тензор циркуляции (5.1-27);
Ω — угловая скорость.

З. Тадмор, К. Гогос

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ

Редактор Л. И. Галицкая
Художник Б. А. Котляр
Художественный редактор Н. М. Биксентеев
Технический редактор Л. А. Молодцова
Корректор Т. В. Смирнова

ИБ № 1258

Сдано в набор 03.10.83. Подп. в печ. 22.03.84.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 1.
Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 39,5.
Усл. кр.-отт. 39,5. Уч.-изд. л. 45,88. Тираж 3400 экз.
Заказ № 255. Цена 7 р. 30 к. Изд. № 2402

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, Стромынка, 21/2

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
В 1985 ГОДУ ВЫПУСТИТ КНИГУ:

Техника переработки пластмасс

/Под ред. Н. И. Басова и В. Броя. —
Совместное издание СССР и ГДР. —
М.: Химия, 1985 — 40 л. — 3 р. 10 к.

В книге рассмотрены все основные методы переработки полимерных материалов. Особое внимание уделено расчету перерабатывающего оборудования, основных параметров процесса и их влиянию на свойства и качество готового изделия.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников, занимающихся переработкой пластмасс, а также для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Книгу можно заказать предварительно, еще до выхода из печати. Заказы принимают все книжные магазины, распространяющие научно-техническую литературу.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

В 1984 ГОДУ ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
ГОТОВИТ К ВЫПУСКУ КНИГУ:

Бартенев Г. М.

Прочность и механизм разрушения полимеров.
М., 1984, — 19 л. — 2 р. 90 к.

В книге излагаются современная теория прочности полимеров и механизмы их разрушения в различных структурных и релаксационных состояниях с позиций термодинамической и кинетической теорий и микромеханики разрушения. Рассмотрено влияние различных факторов (температура, поверхностно-активные среды, проникающее излучение и молекулярная ориентация) на процессы разрушения. Отражены вопросы прогнозирования прочностных свойств полимерных материалов.

Издание предназначено для научных и инженерно-технических работников, занимающихся конструированием, изготовлением и применением изделий из пластмасс в химической, электротехнической, машиностроительной, радиотехнической и других отраслях промышленности.

Книгу можно будет приобрести по выходе ее из печати во всех книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу. Сообщаем адреса центральных книжных магазинов — опорных пунктов издательства «Химия»:

103031, Москва, ул. Петровка, д. 15, магазин № 8 «Техника»
198147, Ленинград, Московский проспект, 54, магазин № 21 «Книги по химии».

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

В 1985 ГОДУ ГОТОВИТСЯ К ВЫПУСКУ ИЗ ПЕЧАТИ КНИГА, ЗАКАЗЫ НА КОТОРУЮ ОФОРМЛЯЮТСЯ ТОЛЬКО ЧЕРЕЗ ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»:

Износ оборудования при переработке пластмасс

/Стамбурский Е. А. и др.
М.: Химия, 1985 — 14 л. — 70 к.

В книге приведены экспериментальные данные об износе оборудования при переработке ненаполненных полимеров и композиционных материалов. Особое внимание уделено изучению влияния состава композиции на износ. Рассмотрена связь технологических параметров переработки с износом оборудования. Предложены мероприятия, направленные на уменьшение износа.

Издание предназначено для инженеров-технологов по переработке пластических масс, научных и инженерно-технических работников, занимающихся полимерным материаловедением, разработкой и созданием перерабатывающего оборудования.

Книжные магазины сбором заказов и продажей данного издания заниматься не будут. Специалисты, заинтересованные в приобретении этой книги, направляют свои заказы в издательство по адресу:

107076, Москва, ул. Стромынка, д. 21, корп. 2, отдел распространения издательства «Химия».

Заказы принимаются до 31 марта 1985 года.
Книга будет выслана в адрес заказчика наложенным платежом.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»