

УДК 678.01 : 53

РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ БОЛЬШИХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМАЦИИ

E. E. Глухов, Г. В. Виноградов, С. И. Клаз

Задачи настоящей работы заключаются в исследовании расплавов полимеров в условиях развития высокоэластической деформации и перехода к установившемуся режиму течения. В связи с этим в работе описывается установка для исследования реологических свойств в условиях чистого сдвига и практически однородного поля напряжения при скоростях деформации порядка $10 \div 2 \cdot 10^3$ сек⁻¹ и рассматриваются полученные на ней типичные результаты.

Методика эксперимента и объекты исследования

Для изучения реологических свойств расплавов полимеров применяется установка, устройство которой схематично показано на рис. 1.

Электродвигатель 1 приводит во вращение гидравлические регуляторы скорости 2 и 3 (типа УРС). Регулятор скорости 2 связан с экструдером 4, который имеет червяк с переменной глубиной нарезки. Экструдер предназначен для расплавления исследуемого материала и продавливания его в главный рабочий узел прибора 5. Этот узел представляет собой, с одной стороны, ротационный эластовискозиметр с коаксиальными цилиндрами; с другой стороны, на нем может быть закреплена капиллярная насадка 6, что позволяет использовать его как капиллярный вискозиметр.

В настоящей работе данный узел используется только как эластовискозиметр. В период измерений капилляр герметично закрывается специальным конусом, поэтому исследование расплава осуществляется в таких условиях, когда исключается возможность выхода его из зазора, следовательно, количество подвергающегося деформированию полимера всегда остается неизменным. Экструдер поддерживает давление в расплаве постоянным. Оно контролируется манометрами 7 и 8, заполненными полиэтиленовой жидкостью, отделенной от полимера двумя поршнями, опретыми на конусные концы стержня.

Измерение напряжений сдвига, имеющих место в зазоре эластовискозиметра, производится путем измерения крутящего момента на валу сменившего цилиндрического ротора 9. Ротор приводится во вращение регулятором скорости 3 через зубчатые пары Z_1-Z_2 ; Z_3-Z_4 и Z_5-Z_6 . Колеса Z_4 и Z_5 закреплены на валу, подшипники которого смонтированы на маятнике 10, с грузом 11. Маятник подведен так, что может кататься вокруг оси, являющейся продолжением оси ротора. Опорами для маятника служат концы валов, на которых сидят шестерни Z_3 и Z_6 . Таким образом, получается планетарная передача; одна степень свободы которой обеспечивает отклонение маятника с грузом, пропорциональное крутящему моменту на вращающемся роторе.

Отклонение маятника при помощи рейки 12 передается на стрелку 13, указывающую величину крутящего момента. Динамометр позволяет измерять крутящие моменты, которым соответствуют напряжение сдвига на роторе от 0,02 до 5 кг/см². Маятниковый динамометр эквивалентен мягкому торсиону.

Степень неоднородности напряженного состояния в зазоре между ротором и статором не превосходит 1,5%. Влияние краевых эффектов незначительно и поэтому не учитывается. При необходимости это можно сделать путем использования роторов различной длины. Трение в сальниковом уплотнении хвостовика ротора достигает 10% от измеряемого усилия. Для его учета производятся дополнительные тарировочные измерения в рабочих условиях, когда вместо ротора с хвостовиком используется один хвостовик.

Требуемая температура в экструдере обеспечивается электронагревателем I, в рабочем узле — системой электроприводов П-ВИ. Термопара 14 позволяет измерять температуру в ходе опытов непосредственно в расплаве полимера. Измерение температуры производится с точностью $\pm 1^\circ$.

При помощи указателя 15 на регуляторе скорости 2 задается нужная скорость вращения шнека экструдера с целью создать необходимое давление в расплаве, а по указателю 16 на регуляторе скорости 3 задается требуемая скорость сдвига в пределах от 10 до $2 \cdot 10^3$ сек $^{-1}$.

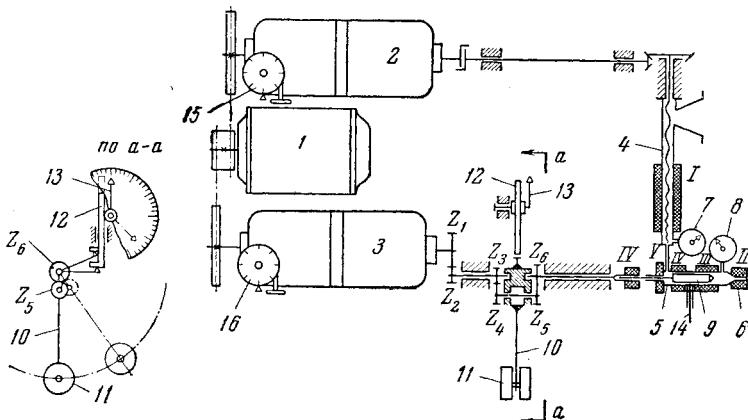


Рис. 1. Схема установки для реологических исследований термопластов (установка РИТ)

Эксперименты на установке проводятся в следующем порядке. На экструдере в рабочем узле устанавливается требуемая температура и осуществляется заполнение системы исследуемым веществом. Затем закрывается выход из насадки 6 и устанавливаются такие скорости на регуляторах 2 и 3, которые обеспечивают требуемые давление и скорость сдвига. После включения электродвигателя следят за показаниями динамометра во времени. Таким образом, строятся кривые «напряжение — время» при заданной скорости сдвига. Эти кривые эквивалентны кривым «напряжение — деформация».

В процессе деформирования расплава температура его может повышаться вследствие превращения механической энергии в тепловую. Используя термопару 14, следят за изменением температуры во времени. При необходимости проведения опытов в изотермических условиях, перед включением электродвигателя снижается мощность соответствующих электронагревателей так, чтобы компенсировать тепловыделение в расплаве под влиянием внутреннего трения. В некоторых случаях (при больших скоростях сдвига) даже полное отключение нагревателей не обеспечивает постоянства температуры. Тогда приходится дополнительно охлаждать детали рабочего узла водой. После нескольких предварительных опытов обычно удается достичь постоянства температуры расплава в зазоре с точностью $\pm 2^\circ$.

В настоящей работе приводятся данные исследования ряда полимеров.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Деформирование с высокой скоростью расплавов полимеров вызывает быстрое повышение в них напряжений сдвига. Максимум напряжений (τ_m) четко отмечается по наибольшему отклонению маятника. С этого момента начинается регистрация результатов опытов. Переход через максимум напряжения сопровождается быстрым последующим падением напряжений сдвига во времени. Величина максимальных напряжений сдвига и темп их снижения возрастают с повышением скорости деформации. Существование максимума напряжения в функции времени, по-видимому, связано с двумя причинами: во-первых, с разрывом узлов связей между макромолекулами, обусловленными межмолекулярными силами; во-вторых, с механо-деструкцией макромолекул.

При достаточно высоких скоростях деформаций в начальный период деформирования, рост напряжений во времени обгоняет скорость релаксации.

сации напряжений. После достижения некоторых критических значений напряжений и деформаций наступает интенсивный разрыв связей между макромолекулами или самих макромолекул и чрезвычайно ускоряется релаксация напряжений. Этот процесс продолжается до тех пор, пока при некоторой деформации $\gamma_{уст}$ не достигается равновесное состояние, при котором $\tau = \tau_{уст}$.

Деформирование рассматриваемых в настоящей работе полимерных систем сопровождается развитием в них высокоэластической деформации. Практически одновременно с ней начинается необратимое вязкое течение. Однако вплоть до $\tau = \tau_m$ доминирующее значение должны иметь высокоэластические деформации.

В свете сказанного важными являются следующие наблюдения: прекращение деформирования через 5—6 сек. после начала деформирования (через 3—4 сек. после достижения τ_m) и повторное включение ротора приводят к различным результатам, в зависимости от длительности паузы, природы исследуемого полимера и режимов испытания (скорости деформаций и температуры). При очень короткой паузе между остановкой и пуском ротора повторное включение может не давать максимума. В этом случае динамометр показывает ту же нагрузку, которая была перед выключением ротора. Расплав не успевает принять исходное состояние. Повторное включение привода после паузы, достаточной для протекания всех релаксационных процессов, связанных с восстановлением исходного состояния, может полностью воспроизводить максимум на кривых зависимости напряжений от деформации для таких полимеров, как полиэтилен. Полное восстановление свойств полимера во времени свидетельствует о том, что переход через максимум связан только с обратимыми изменениями структуры расплавов. Для полистирола при пониженных температурах и больших скоростях сдвига, для поливинилхлоридных композиций и некоторых других полимерных систем при соответствующих условиях даже длительные паузы не обеспечивают полного повторения максимума, что объясняется механодеструкцией полимеров. Следует особо подчеркнуть, что процесс механодеструкции полимера связан с длительностью его деформирования.

В процессе деформирования выделяется тепло вследствие внутреннего трения в материале. Этот процесс имеет особенно существенное значение при $\gamma \geq \gamma_{уст}$ и больших скоростях деформации, когда опыты проводятся с высоковязкими полимерными средами (низкие температуры, высокие молекулярные веса и т. д.). Так как расплавы полимеров отличаются сравнительно низкой теплопроводностью, то при деформировании даже в узких зазорах может происходить значительный их разогрев. В условиях высоких скоростей деформации, если не принять специальных мер поддержания изотермического режима, то тепловыделением и разогревом полимера можно пренебречь только в опытах малой продолжительности. Это иллюстрируется данными рис. 2, в верхней части которого приведены кривые изменения напряжения сдвига во времени при различных скоростях, полученные без охлаждения рабочего узла прибора.

На нижних кривых рис. 2 изображены показания термопары, помещенной непосредственно в деформируемом расплаве (см. позицию 14 на рис. 1). Однаковым номерам кривых в верхней и нижней частях рис. 2 каждый раз соответствуют результаты одного и того же опыта.

Если принять специальные меры по усилению теплоотвода от деформируемой среды так, чтобы ее температура была постоянной, то определение изменений напряжений сдвига во времени при каждой заданной скорости деформации производится в изотермических условиях. Результаты таких опытов с наиболее широко распространенными полимерами подобны представленным на рис. 3 и 4.

Во всех случаях после достижения τ_m , в течение нескольких минут напряжение сдвига снижается, приближаясь к некоторому постоянному

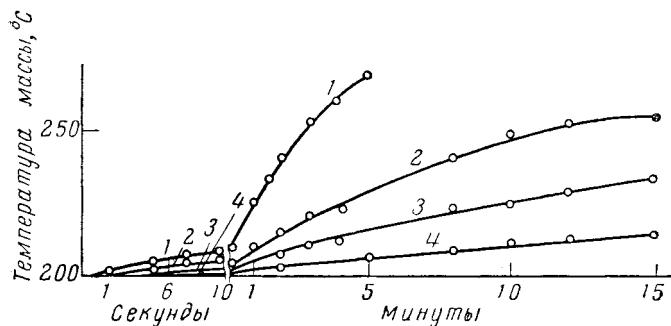
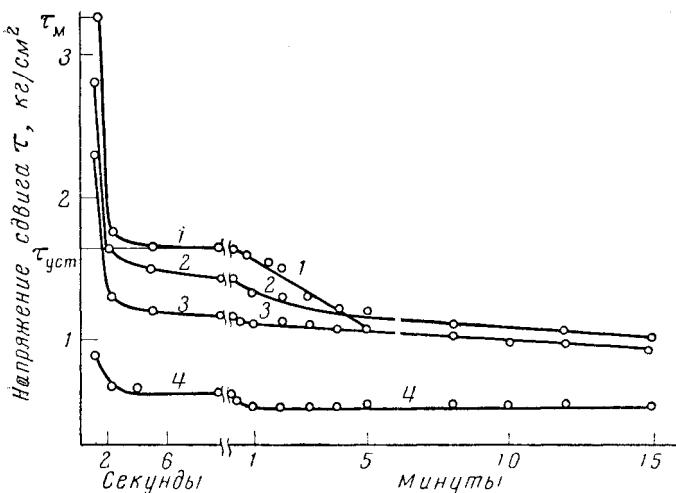


Рис. 2. Изменение напряжения сдвига и температуры во времени для полиэтилена низкого давления (характеристическая вязкость 1,85):

1 — 550; 2 — 200; 3 — 100; 4 — 10 сек^{-1}

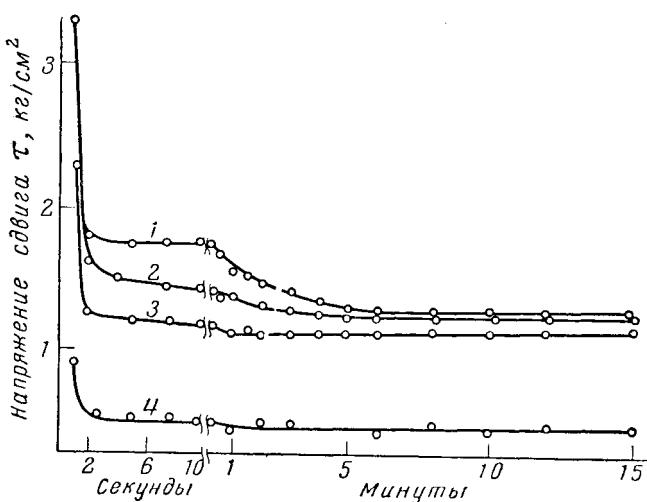


Рис. 3. Изменение напряжения сдвига во времени при постоянной температуре 200° и различных скоростях сдвига для полиэтилена низкого давления (характеристическая вязкость 1,85):

1 — 550; 2 — 200; 3 — 100; 4 — 10 сек^{-1}

для данной скорости сдвига значению $\tau_{уст}$. Однако уже через 4–6 сек. после начала деформирования величина τ превосходит $\tau_{уст}$ не более, чем на 20–30% (в самых неблагоприятных случаях). В тех случаях, когда можно ограничиться определением приближенных значений $\tau_{уст}$ опыты

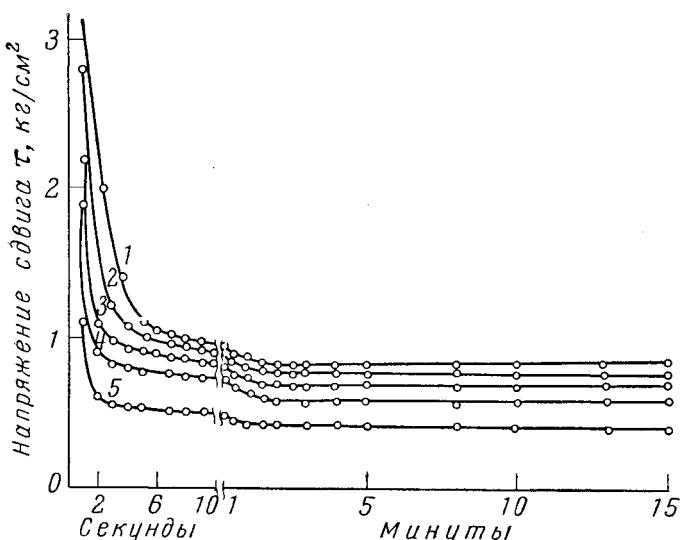


Рис. 4. Изменение напряжения сдвига во времени при постоянной температуре 170° и различных скоростях сдвига для поливинилхлорида, пластифицированного В.С. Ф.:
1 — 550; 2 — 200; 3 — 100; 4 — 50; 5 — 10 сек⁻¹

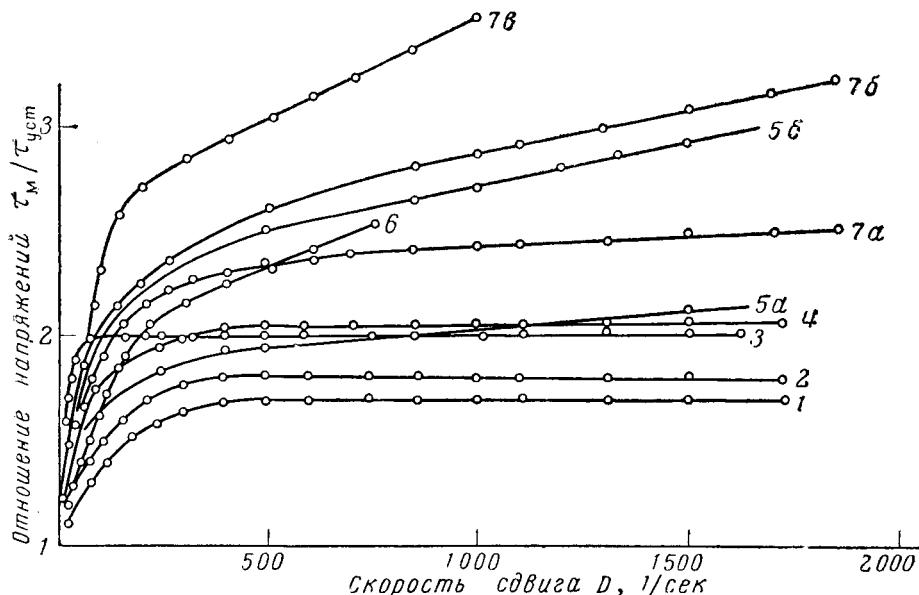


Рис. 5. Зависимость отношения $\tau_m/\tau_{уст}$ от скорости сдвига для различных полимеров
1 — полиамидная смола, 230—250°; 2 — поликарбонат, 260—290°; 3 — полиэтилен высокого давления, 120—240°; 4 — полиэтилен низкого давления, 200—270°; 5а — полистирол блочный, 230°;
5б — то же, 190°; 6 — поливинилбутират, 200°; 7а — пластифицированный поливинилхлорид, 200°; 7б — то же, 190—170°; 7б — то же, 160—140°

могут быть кратковременными, что чрезвычайно ускоряет получение реологических характеристик расплавов термопластов и позволяет проводить опыты без охлаждения рабочего узла.

В некоторых случаях длительное деформирование расплавов полимеров после перехода через максимум на кривых «напряжение — деформация» приводит к более или менее значительной механодеструкции полимера. Это подтверждается как понижением напряжений сдвига τ_m и $\tau_{уст}$, так и механическими испытаниями образцов, получаемых из расплава, подвергавшегося деформированию.

Значительный интерес представляет рассмотрение отношения $\tau_m/\tau_{уст}$, которое характеризует интенсивность разрыва узлов связи между макромолекулами (и механодеструкцию макромолекул).

На рис. 5 приведены наиболее характерные кривые зависимости $\tau_m/\tau_{уст}$ от скорости сдвига для различных полимеров. Обращают на себя внимание следующие факты. Для полиамидной смолы, поликарбоната и полиэтилена, начиная с некоторого значения скорости сдвига, отношение $\tau_m/\tau_{уст}$ перестает возрастать, при этом наименьшее предельное значение наблюдается у полиамидной смолы, а наибольшее — у полиэтилена низкого давления. Для поливинилбутираля, полистирола и пластифицированного поливинилхлорида $\tau_m/\tau_{уст}$ возрастает во всем исследованном интервале скоростей и повышается с понижением температуры. Наименьшие значения $\tau_m/\tau_{уст}$ наблюдаются у полимерных систем, в меньшей мере проявляющих аномалию вязкости.

Выводы

Повышение напряжения сдвига при увеличении деформации с достаточно высокими скоростями происходит до определенного максимального значения. Дальнейшее деформирование сопровождается сначала быстрой, затем все более замедляющейся релаксацией напряжения. Максимальные напряжения сдвига, которые достигаются при непрерывном деформировании расплавов полимеров увеличиваются с повышением скоростей деформации. Все исследованные термопластики, проявляющие в расплавленном состоянии высокую эластичность, подразделяются на два типа. Для одних отношение максимального напряжения сдвига к напряжению сдвига при установившемся течении достигает постоянного значения с повышением скорости деформации уже при относительно невысоких их значениях. Для других имеет место монотонный рост указанного отношения в зависимости от скорости сдвига.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
28 III 1962

THE RHEOLOGY OF POLYMERS. INVESTIGATION OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HIGH POLYMERS UNDER HIGH DEFORMATION RATES

E. E. Glukhov, G. V. Vinogradov, S. I. Klap

Summary

The deformation of polymer melts under conditions of pure, uniform shear at high deformation rates has been investigated. Following initial deformation at a given rate a sharp increase in shearing stress takes place which then falls, to a little-changing or constant value, corresponding to the steady state flow conditions. The ratio of maximum stress to steady state stress increases with increase in deformation rate and for many polymers (polyethylene, polycarbonate, polyamide resin) becomes practically constant after rates of 100—300 sec⁻¹ have been reached. For other polymers (polystyrene, polyvinylbutyral, polyvinylchloride) the ratio increases over the entire range of rates investigated. High rate deformation of polymer melts may be accompanied by mechano-degradation processes.