

УДК 541.64:532.135

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2005 г. А. В. Мотавкин, Е. М. Покровский, В. Ф. Скородумов

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 22.02.2005 г.

Принята в печать 20.04.2005 г.

Рассмотрены различные варианты определения реологических параметров материала при сдавливании таблетки полимерного композита между сближающимися плоскопараллельными пластина-ми в режимах постоянной скорости и постоянного усилия для случаев постоянного объема заготовки и постоянных границ. Предполагается, что реологические свойства композитов моделируются нелинейной вязкостью в форме степенного закона. Возможность использования такой реологиче-ской модели подтверждена экспериментально и теоретически для двумерных процессов формирова-ния.

При формировании в твердом состоянии процесс проходит при нагревании до температуры ниже температуры плавления для аморфных полиме-ров или ниже температуры кристаллизации для кристаллических.

При этих температурах полимерный композит сохраняет агрегатное состояние твердого тела, но под действием внешних сил способен к развитию в нем вынужденно-эластических деформаций, внешне подобных пластическим, так как после снятия нагрузок из-за низкой тепловой активнос-ти они в значительной степени сохраняются. В от-личие от течения расплава, большая часть дефор-маций в действительности при нагревании обратима. Поэтому такое состояние можно назвать “квазипластическим”. В дальнейшем будем назы-вать эти композиты “твёрдыми”. Моделирование вынужденно-эластических деформаций с помо-щью модели нелинейной вязкости степенного ти-па по существу условно описывает процесс как пластическое деформирование.

Большинство известных способов определе-ния реологических параметров [1–5] (в частности, капиллярная вискозиметрия или ротационная реометрия) приспособлены для течения полиме-ров в расплаве.

В связи с этим практически единственным спо-собом, позволяющим определить реологические параметры полимерных композитов в твердом состоянии, является сдавливание (сжатие) слоя полимерного композита между сближающимися плоскопараллельными пластина-ми [6]. Данный способ является предпочтительным и по другим причинам. Во-первых, такая схема течения соот-ветствует реальному формированию в твердом со-стоянии полимерных композитов; во-вторых, позволяет использовать модель неильтоновской жидкости степенного типа, с помощью которой можно аппроксимировать реологические свойства полимеров различного типа в широком темпе-ратурном диапазоне.

Течение нелинейно-вязкой среды между сбли-жающимися плоскопараллельными пластина-ми для осесимметричной задачи рассматривалось не-однократно [7–9]. В наиболее общей постановке для случая эллиптической области решение дано в работе [9], из которого как частные случаи по-лучаются осесимметричное и одномерное тече-ние. Таким образом, оказывается возможным мо-делировать реальный процесс формования в твердом состоянии в широком диапазоне геомет-рических форм.

Однако во всех перечисленных работах не ста-вился вопрос о методе определения реологичес-

E-mail: nazhivin@cc.nifhi.ac.ru (Наживин Евгений Андреевич).

ких констант модели в рассматриваемой схеме течения.

Для моделирования реального процесса формования в твердом состоянии в силу изложенных выше причин реологические константы предпочтительно определять именно этим способом. Проблема их определения заключается в необходимости решать те или иные нелинейные уравнения относительно искомых реологических параметров в зависимости от выбранного экспериментального режима формования.

Рассмотрим осесимметричное течение вдоль радиуса r в соответствии со схемой, представленной на рис. 1. Заготовку в виде таблетки 1 высотой $2h_0^*$ и радиусом r_0 помещают между пуансоном 2 и матрицей 3 и сжимают силой F_z вдоль оси z .

Температура матрицы, пуансона и заготовки равна T_0 . Температуру T_0 выбирают ниже температуры стеклования T_c аморфного полимера или ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}$ кристаллического полимера с таким расчетом, чтобы в процессе течения под действием силы F_z заготовка не разогрелась выше указанных температур вследствие диссиpации механической энергии.

В соответствии с принятой реологической моделью зависимость эффективной вязкости полимера η_a от квадратичного инварианта тензора скоростей деформации I_2 принимаем в виде

$$\eta_a = \mu \left(\frac{1}{2} I_2 \right)^{-\frac{1}{2}(1-\frac{1}{n})}, \quad (1)$$

где μ – коэффициент консистенции, n – индекс течения.

Для рассматриваемой схемы течения

$$I_2 = 2 \left(\frac{\partial V_r}{\partial z} \right)^2,$$

(V_r – скорость деформации в радиальном направлении). Тогда

$$\eta_a = \mu \left(\frac{\partial V_r}{\partial z} \right)^{-\left(1-\frac{1}{n}\right)}$$

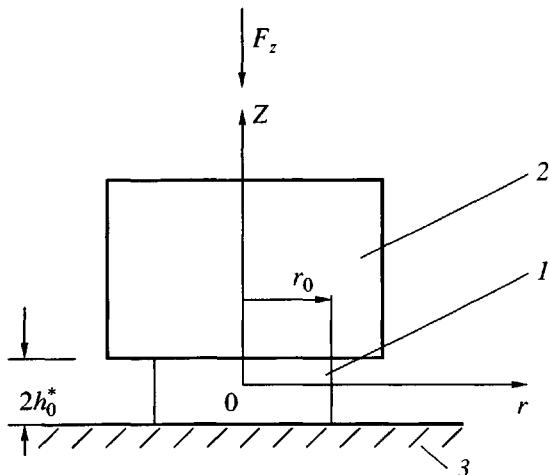


Рис. 1. Схема течения для определения реологических параметров.

и тензор вязких напряжений

$$P_{rz} = \eta_a \frac{\partial V_r}{\partial z} = \mu \left(\frac{\partial V_r}{\partial z} \right)^{1/n} \quad (2)$$

В общем случае реологические константы являются функциями температуры, т.е. $\mu = \mu(T)$ и $n = n(T)$.

Используя определяющее уравнение (2) и результаты работы [9], выпишем основные соотношения для схемы течения, показанной на рис. 1 для различных вариантов, полагая течение установившимся и давление по контуру цилиндрической таблетки $P \approx 0$.

В случае режима $r_0 = \text{const}$ пуансон и матрица также должны иметь наружный радиус, равный r_0 . Будем считать усилие F_z положительным. В каждый момент времени t усилие F_z , текущая толщина таблетки h_t и скорость опускания пуансона $dh/dt = w$ связаны соотношением

$$F_z = \frac{\pi \mu (n+2)^{\frac{1}{n}} r_0^{\frac{n}{n+2}}}{2^{\frac{1}{n}} h_t^{\frac{n}{n+2}} \left(\frac{1}{n} + 3 \right)} \left| \frac{dh}{dt} \right|^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Интегрируя выражение (3) по времени от $t_0 = 0$ до t и по h от h_0 до h_t , можно получить

$$\frac{1}{h_0^{\frac{n}{n+1}}} \left[\left(\frac{h_0}{h} \right)^{n+1} - 1 \right] = \frac{2 F_z^n \left(3 + \frac{1}{n} \right)^n}{r_0^{3n+1} \pi^n \mu_0^n} \frac{n+1}{n+2} t \quad (4)$$

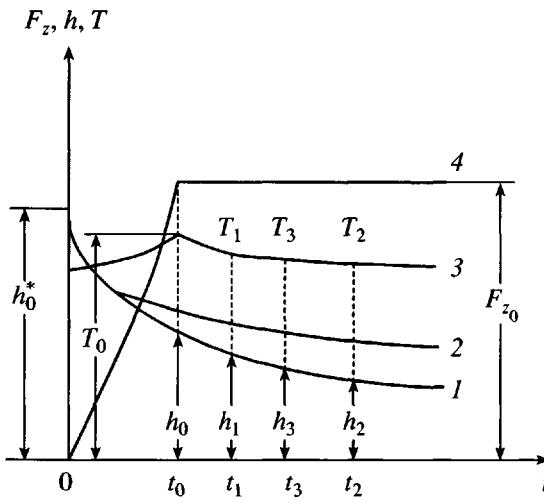


Рис. 2. Схематический характер изменения зависимостей $h(t)$ (1, 2), $T(t)$ (3) и $F_z(t)$ (4) ($r_0 = \text{const}$ (1), $V = \text{const}$ (2)).

Уравнения (3) и (4) используем для определения n и μ .

Отметим, что практически течение осуществляется на отрезке времени $0-t_0$ с постоянной скоростью опускания пуансона $dh/dt = w = \text{const}$, а затем, достигнув заданного значения осевого усилия F_{z_0} на отрезке времени t_0-t с постоянным усилием F_{z_0} (рис. 2). Формулы (3) и (4) получены из условия установившегося течения. Поэтому первый временной отрезок $0-t_0$ может быть использован лишь для очень грубой оценки параметров n и μ . Во всех случаях для их определения необходимо экспериментально получить зависимости $F_z(t)$, $h(t)$ и $T(t)$.

Рассмотрим отрезок времени $0-t_0$, для которого $r = r_0 = \text{const}$ и $dh/dt = w = \text{const}$. Из выражения (3) следует, что

$$\frac{\pi\mu(n+2)^{1/n}n^{3n+1}}{2^{1/n}\left(\frac{1}{n}+3\right)}r_0^{\frac{3n+1}{n}} = G = \text{const} \quad (5)$$

и

$$F_z(t) = Gw^n h_t^{\frac{1}{n}-\frac{2+n}{n}} \quad (6)$$

Зафиксируем два момента времени t_1 и t_2 внутри промежутка $0-t_0$, которым соответствуют значе-

ния толщины таблетки h_1 и h_2 и усилий F_{z_1} и F_{z_2} . Тогда из соотношения (6) получим

$$\frac{F_{z_1}}{F_{z_2}} = \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^{\frac{2+n}{n}}$$

Логарифмируя это равенство, определим параметр n :

$$n = 2 \left(\frac{\ln(F_{z_1}/F_{z_2})}{\ln(h_2/h_1)} - 1 \right)^{-1} \quad (7)$$

Далее из выражения (6) для момента времени t_1 (или t_2) для известных F_{z_1} , h_1 и n определяем постоянную G и из равенства (5) находим μ . Полученные значения n и μ следует отнести к температуре, равной среднему значению температур, соответствующих выбранным моментам времени t_1 и t_2 .

Рассмотрим отрезок времени t_0-t , для которого $r = r_0 = \text{const}$, $F_z = F_{z_0} = \text{const}$, $dh/dt = \text{var}$. Тогда из соотношения (3) следует, что

$$\frac{|dh/dt|^{1/n}}{h^{\frac{2+n}{n}}} = C = \text{const}, \quad (8)$$

где

$$C = \frac{F_{z_0} \left(\frac{1}{n} + 3 \right) 2^{1/n}}{\pi \mu (n+2)^{1/n} r_0^{\frac{3n+1}{n}}} \quad (9)$$

Из равенства (8) для двух моментов времени t_1 и t_2 внутри промежутка времени t_0-t зафиксируем h_1 и h_2 и соответствующие производные $|dh/dt|_1$ и $|dh/dt|_2$. Тогда из выражения (8) получим соотношение $\frac{|dh/dt|_1}{h_1^{2+n}} = \frac{|dh/dt|_2}{h_2^{2+n}}$, логарифмируя которое, имеем

$$n = \frac{\ln \frac{|dh/dt|_1}{|dh/dt|_2}}{\ln \frac{h_1}{h_2}} - 2 \quad (10)$$

Затем из уравнения (8) для момента времени t_1 (или t_2) определяем C и из равенства (9) находим

μ. Полученные параметры n и μ следует отнести к температуре $T_3 = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$, где T_1 и T_2 соответствуют моментам времени t_1 и t_2 .

Использование формулы (10) для нахождения n неудобно тем, что экспериментально точное определение производных $|dh/dt|_1$ и $|dh/dt|_2$ затруднительно. Поэтому целесообразно поступить следующим образом.

Аппроксимируем кривую $h(t)$ на отрезке t_1-t_2 полиномом второй степени

$$h(t) = a_0 + a_1 t + a_2 t^2, \quad (11)$$

в котором время t отсчитываем от времени t_0 , а коэффициенты a_1, a_2, a_3 определяем методом наименьших квадратов. Тогда получим соотношения $|dh/dt|_1 = |a_1 + 2a_2 t_1|$, $|dh/dt|_2 = |a_1 + 2a_2 t_2|$, подставляя которые в равенство (10), имеем

$$n = \frac{\ln \left| \frac{a_1 + 2a_2 t_1}{a_1 + 2a_2 t_2} \right|}{\ln(h_1/h_2)} - 2 \quad (12)$$

Значение n из формулы (12) следует рассматривать как нулевое приближение $n = n_0$, уточнение которого можно провести, используя выражение (4). С этой целью перепишем формулу (4) при $r = \text{const}$ и $F_z = \text{const}$ в виде

$$(h_0/h_t)^{n+1} - 1 = C^* t, \quad (13)$$

где

$$C^* = \frac{2F_{z_0}^n \left(3 + \frac{1}{n}\right)^n h_0^{n+1}}{r_0^{3n+1} \pi^n \mu^n} \frac{n+1}{n+2} \quad (14)$$

Для моментов времени t_1 и t_2 , отсчитываемых от t_0 (этому времени соответствует толщина таблетки h_0 (рис. 2)), имеем

$$(h_0/h_1)^{n+1} - 1 = C t_1 \quad \text{и} \quad (h_0/h_2)^{n+1} - 1 = C t_2 \quad (15)$$

Введем обозначения $h_0/h_1 = \alpha_1$, $h_0/h_2 = \alpha_2$ и $t_1/t_2 = \gamma$.

Тогда из равенств (15) получим $\frac{\alpha_1^{n+1} - 1}{\alpha_2^{n+1} - 1} = \gamma$, откуда

$$\alpha_1^{n+1} - \gamma \alpha_2^{n+1} - 1 + \gamma = \phi(n) = 0 \quad (16)$$

Для решения уравнения (16) при $\phi(n) = 0$ построим итерационный процесс методом Ньютона. В результате

$$n_{i+1} = n_i - \frac{\alpha_1^{n_i+1} - \gamma \alpha_2^{n_i+1} - 1 + \gamma}{\alpha_1^{n_i+1} \ln \alpha_1 - \gamma \alpha_2^{n_i+1} \ln \alpha_2}, \quad (i = 0, 1, 2, \dots) \quad (17)$$

(i – номер итерации). Итерации быстро сходятся, если n_0 близко к решению выражения (16). Итерационный процесс продолжается до заданной степени сходимости между смежными итерациями. Значению n_0 соответствует n , вычисленное из формулы (12). В результате получим $n(T_3)$, где температура T_3 соответствует температуре $T_3 = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$. Затем, используя $n(T_3)$ для времени t_3 и значения $h_t = h_3$ из равенства (13), определяем C^* и из соотношения (14) – $\mu(T_3)$.

Указанную процедуру повторяем для другого отрезка времени t_i-t_{i+1} , которому соответствует иная средняя температура T_i . Получаем набор значений $n(T_i)$ и $\mu(T_i)$, которые можно аппроксимировать каким-либо аналитическим выражением. Обычно $n(T)$ уменьшается с ростом температуры, поскольку с увеличением температуры реологические свойства полимера приближаются к ньютоновской жидкости, для которой $n = 1$. Коэффициент консистенции μ аппроксимируем экспоненциальной зависимостью вида

$$\mu = \mu_0 \exp[-\alpha(T - T_0)^\beta],$$

где μ , α и β – коэффициенты, полученные в результате аппроксимации, например методом наименьших квадратов.

Определенные указанным методом зависимости реологических параметров $n(T)$ и $\mu(T)$ для полимеризационно-наполненного полиэтиленкалинового композиционного материала с массовым содержанием каолина 30% и ММ полимера $(0.9 \dots 1.2) \times 10^6$, приведены на рис. 3. Здесь же даны типичные зависимости усилия $F_z(t)$ и $h/h_0(t)$ для рассматриваемого полимерного композита при 393 К, постоянном радиусе $r = 2.5 \times 10^{-2}$ м и высоте $h = 0.25 \times 10^{-2}$ м. Начальная скорость опускания

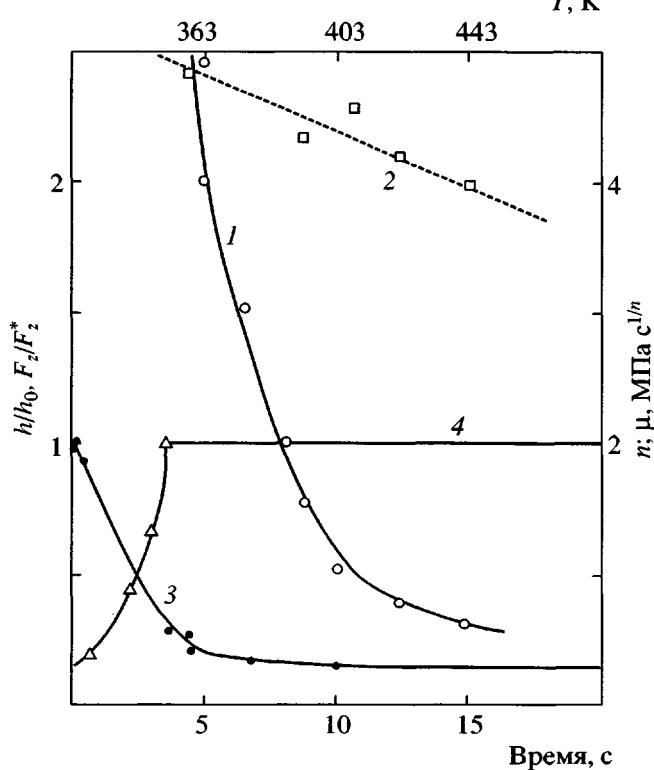


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов консистенции $\mu(T)$ (1) и индекса течения $n(T)$ (2), а также изменение во времени h/h_0 (3) и F_z/F_z^* (4). Пояснения в тексте.

пуансона на первом этапе $w = 5 \times 10^{-4}$ м/с, $F^* = 5 \times 10^4$ Н.

В заключение рассмотрим течение при переменном радиусе и постоянном объеме таблетки. В этом случае $r_0 = r_t$, и в каждый момент времени

$$V = 2\pi r_t^2 h_t, \quad r_t = \left(\frac{V}{2\pi h_t}\right)^{1/2}$$

Подставляя в формулу (3) вместо r_0 величину r_t , получим

$$F_N = \frac{\pi\mu(n+2)^{1/n} \left(\frac{V}{2\pi}\right)^{\frac{3n+1}{2n}}}{h^{\frac{5(n+1)}{2n}} \left(\frac{1}{n} + 3\right) 2^{1/n}} \left| \frac{dh}{dt} \right|^{1/n} \quad (18)$$

Сравнивая соотношения (3) и (18), после несложных преобразований можно найти, что

$$(dh/dt)_V = (dh/dt)_{r_0} (r_0/r_t)^{3n+1}, \quad (19)$$

где $(dh/dt)_V$ и $(dh/dt)_{r_0}$ – производные при постоянных V и r_0 соответственно.

Из рассмотрения выражения (19) видно, что при $t = t_0$ производные $(dh/dt)_V$ и $(dh/dt)_{r_0}$ равны; затем с увеличением времени t и соответственно r_t производная $(dh/dt)_V$ при прочих равных условиях изменяется (уменьшается) более резко (рис. 2, кривая 2). Отсюда следует, что в окрестности t_0 при той же точности определения значений h_t при t_1 и t_2 отрезок $\Delta t = t_2 - t_1$ можно уменьшить, что в свою очередь позволяет точнее оценить температуру $T_3 = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$, к которой следует отнести определяемые n и μ .

Вдали от t_0 более предпочтительным является первый режим, поскольку скорость затухания процесса в этом случае ниже (рис. 2).

Интегрированием соотношения (18) от t_0 до t можно получить соотношение, аналогичное (4), в следующем виде:

$$\frac{1}{h_0^{\frac{5n+3}{2}}} \left[\left(\frac{h_0}{h_t} \right)^{\frac{5n+3}{2}} - 1 \right] = \frac{F_z^n \left(\frac{1}{n} + 3 \right)^n}{\left(\frac{V}{2\pi} \right)^{\frac{3n+1}{2}} \pi^n} \left(\frac{5n+3}{n+2} \right) \frac{1}{\mu^n} t \quad (20)$$

С учетом равенств (18) и (20) остальная процедура определения реологических параметров $n(T)$ и $\mu(T)$ полностью аналогична режиму $r_0 = \text{const}$.

Возможность использования реологической модели среды с нелинейной вязкостью степенного типа была проверена в экспериментах по двумерному течению при использовании реологических параметров такой модели, полученных описанным способом при осесимметричном (одномерном) течении. С этой целью экспериментально изучали деформирование в твердом состоянии эллиптической в плане заготовки постоянной толщины при сдавливании ее между сближающимися плоскопараллельными пластинаами. Поведение такой эллиптической заготовки описывается системой дифференциальных уравнений [9]

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{4h}{\pi ab} \left(\frac{f(n)n+1}{n} \bar{p}\bar{\rho}(\sigma) \right)^n (\sigma^2 - 1)^{\frac{n+1}{2}} \left(\frac{h}{c} \right)^n \times \frac{hc}{n+2} \int_0^1 \bar{\lambda}(\sigma, \tau) \sqrt{\frac{\sigma^2 - \tau^2}{1 - \tau^2}} d\tau \quad (21)$$

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} = -2\alpha \frac{V(T-T_0)}{2h(t)} + 2F_z(t) \frac{dh(t)}{dt} - 2[h(t)-h_0] \frac{dF_z(t)}{dt}, \quad (22)$$

где a , b и c – текущие значения полуосей эллипса и его фокусного расстояния, \bar{p} – среднее давление, V – объем заготовки, ρ – плотность композита, C_p – теплоемкость, α – коэффициент теплоотдачи, T_0 – температура пуансона и матрицы, σ и τ – эллиптические координаты, $f(n)$ – функция, определяющая соотношения максимального давления к среднему давлению на линии тока, $\bar{\lambda}(\sigma, \tau)$ – отношение скоростей потоков вдоль осей эллипса, $\bar{p}(\sigma)$ – функция, связывающая среднее давление на линии тока с общим средним давлением p .

Совместное решение дифференциальных уравнений (21) и (22) проводили численным методом. Результаты численного решения (сплошные линии) и экспериментального исследования (штриховые) приведены на рис. 4, где показаны относительные изменения поперечных размеров $a(t)/a_0$, $b(t)/b_0$, относительной толщины $h(t)/h_0$ и относительное изменение усилия формования $F_z(t)/F_z^*$ (F_z^* – максимальное усилие формования). Реологические константы $n = 4.8 - 0.0125(T - 363)$, $\mu = 4.8 \times 10^5 e^{-0.155(T-363)^{0.64}} \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \text{с}^{1/n} \right]$ были измерены

для рассмотренного выше полимеризационно-наполненного полимерного композита. Для этого материала $C_p = 3.5 \frac{\text{кДж}}{\text{кг К}}$, $\rho = 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, $\alpha = 0.285 \frac{\text{кВт}}{\text{м}^3 \text{К}}$.

Максимальное изменение температуры заготовки в эксперименте и по результатам расчета составляют соответственно $\Delta T_{\text{эксп}} = 10 \text{ К}$ и $\Delta T_{\text{расчет}} = 7 \text{ К}$. Эти оценки важны для того, чтобы не перейти температуру фазового перехода, чтобы не перейти ее в процессе формования из-за диссиляции механической энергии [10]. В рассматриваемом процессе формования температура заготовки через 25 с достигла расчетного значения $T = 410 \text{ К}$, что весьма близко к температуре фазового перехода $T = 408 \text{ К}$.

Сопоставление теоретических и экспериментальных кривых показывает удовлетворительное совпадение между ними.

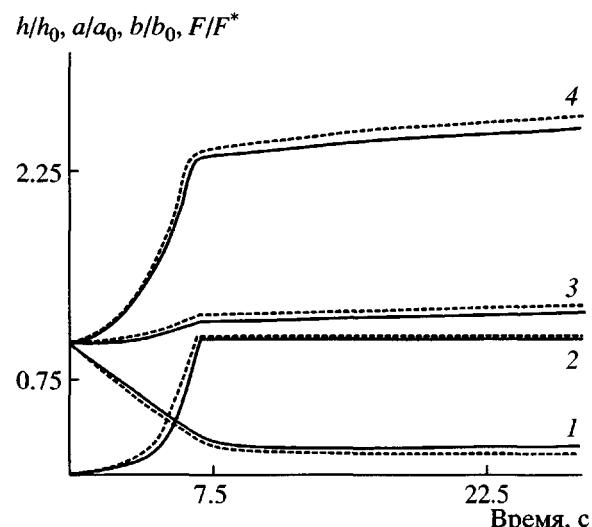


Рис. 4. Изменение геометрических размеров эллиптической заготовки с течением времени при ее сдавливании между плоско-параллельными пластинами: 1 – h/h_0 , 2 – F_z/F_z^* , 3 – b/b_0 , 4 – a/a_0 . Исходная температура заготовки 403 К, $h_0 = 0.5 \times 10^{-2} \text{ м}$, $b_0 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ м}$, $a_0 = 1.3 \times 10^{-2} \text{ мм}$. $F_z^* = 5 \times 10^4 \text{ Н}$. Сплошные линии – расчет по формулам (21), (22), штриховые – эксперимент.

Следует отметить, что из реологической модели с нелинейной вязкостью в форме степенного закона вытекает (как показано в работе [9]), что геометрия плоских сечений заготовки в каждый момент времени не зависит от реологических параметров материала. Это экспериментально наблюдается для очень широкого класса материалов, включая металлы. Реологические параметры влияют только на скорость процесса формования в каждый момент времени. Таким образом, можно полагать вполне обоснованным применение реологической модели с нелинейной вязкостью для процесса твердофазного формования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мидлман С. Течение полимеров. М.: Мир, 1971.
2. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1971.
3. Белкин И.М., Виноградов Г.В., Леонов А.И. Ротационные приборы. М.: Машиностроение, 1968.
4. Wiley R.E. // Plast. Technol. 1961. V. 7. № 5. P. 45.
5. McGlamery R.M., Harban A.A. // Mater. Res. Stand. 1963. V. 3. № 12. P. 1003.

6. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1974.
7. Скульский О.И. // Статические и динамические задачи упругости и вязкоупругости. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. С. 133.
8. Шанин Н.П., Колобовский Ю.Я., Мельцов О.Ю. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Теория механической переработки полимерных материалов". Пермь, 1985. С. 185.
9. Мотавкин А.В., Скородумов В.Ф., Покровский Е.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2179.
10. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 33. № 4. С. 214.

Determination of Rheological Parameters of Polymer Composites

A. V. Motavkin, E. M. Pokrovskii, and V. F. Skorodumov

*State Scientific Center of the Russian Federation, Karpov Research Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow 105064 Russia*

Abstract—Various possibilities of determining the rheological parameters of material by pressing a pellet of a polymer composite between approaching plane-parallel plates in the regimes of constant rate and constant force are considered for the cases of constant billet volume and constant boundaries. The rheological properties of composites are assumed to be simulated by nonlinear viscosity in the form of a power law. The possibility of using such a rheological model is experimentally and theoretically confirmed for two-dimensional molding processes.