Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Технологии и оборудование химических, нефтегазовых и
пищевых производств»

ИЗУЧЕНИЕ
РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Методические указания к лабораторной работе
по дисциплине «Научно-технологические принципы создания полимерных
композиционных материалов»

Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология

Энгельс – 2024

Цель работы: изучить реологические свойства полимерных материалов и влияние на эти свойства наполнителей.

ВВЕДЕНИЕ

Ньютоновские и неньютоновские жидкости

Все жидкости можно разделить на две группы: ньютоновские и неньютоновские.

Ньютоновские жидкости подчиняются закону Ньютона, для них вязкость η является постоянной величиной и не зависит от скорости сдвига γ.

Ньютоновские жидкости деформируются под действием самых малых нагрузок, и эта деформация может развиваться бесконечно при любом напряжении сдвига, поэтому для них устанавливают связь между напряжением и скоростью деформации (а не собственно деформацией).

Кривые течения ньютоновских жидкостей представляют собой прямые с угловым коэффициентом $1/\eta$ (рис. 1а, кривая 1).

Для таких жидкостей увеличение давления в «n» раз приводит к увеличению в «n» раз расход при продавливании через капилляр. Во всех реальных материалах существует область напряжений сдвига, при которых процесс деформации подчиняется закону Ньютона. Для расплавов полимеров - это область очень малых напряжений сдвига, а также область больших значений скорости деформации.

Неньютоновские жидкости - это жидкости, вязкость которых при заданных нагрузках и температуре зависит от скорости деформации и ее предыстории. Они имеют нелинейные кривые течения, что обусловлено изменением вязкости.

Неньютоновские жидкости можно разделить на три основные группы:

- стационарные нелинейные неньютоновские жидкости. Для них скорость деформации в каждой точке кривой течения представляет функцию только напряжения сдвига в этой же точке;
- нестационарные неньютоновские жидкости. Для них величина скорости сдвига зависит от времени действия напряжения или предыстории жидкости, то есть от времени воздействия;
- вязкоупругие жидкости. Они обладают свойствами твердых и жидких тел и частично восстанавливают форму после снятия напряжения.

Стационарные неньютоновские жидкости описываются реологическим уравнением типа $y=f(\tau)$. К ним относятся:

- бингамовские пластические жидкости, течение которых начинается лишь по достижении предела текучести (рис.1, кривая 2). Это жидкости с пространственной структурой (типа гелей), которую надо разрушить, чтобы жидкость начала течь. После снятия напряжения структура обычно вновь восстанавливается. К бингамовским пластикам относятся краски, не-

которые олигомеры с минеральными наполнителями и др.;

- псевдопластические жидкости, у которых вязкость понижается с ростом скорости сдвига (рис.1, кривая 3). Псевдопластиками являются в большинстве случаев растворы полимеров достаточно высокой концентрации, у которых появляются структурные образования. Разбавленные растворы ведут себя чаще как ньютоновские жидкости. Понижение вязкости псевдопластиков объясняется частичным разрушением структуры, а также ориентацией структурных образований в направлении течения;

- дилатантные жидкости, у которых эффективная вязкость растет с увеличением скорости сдвига (рис.1, кривая 4). Они, как и псевдопластики, не имеют предела текучести. Дилатантные жидкости как бы загустевают при определенных напряжениях сдвига. Это некоторые лакокрасочные покрытия, некоторые полимерные пластизоли.

К нестационарным неньютоновским жидкостям относятся тиксотропные жидкости, вязкость которых падает с течением времени. Тиксотропия - это свойство, заключающееся в способности полимерных систем обратимо разжижаться при достаточно интенсивных механических воздействиях и отвердевать после прекращения этих воздействий. Тиксотропию нельзя отождествлять со структурной вязкостью, так как в последнем случае восстановление структуры происходит мгновенно, а при тиксотропии для этого требуется некоторое время. Примерами тиксотропных жидкостей являются некоторые краски для печати; реопектические жидкости характеризуются ростом вязкости с увеличением времени действия напряжения сдвига, то есть при сдвиге имеет место постепенное структурообразование. Вязкоупругие жидкости, наряду с вязким течением, способны частично упруго восстанавливать форму. Приближенно описываются моделью Максвелла. К ним относится большинство расплавов термопластичных полимеров.

Реологические свойства расплавов полимеров

Переработка термопластов в изделия осуществляется, как правило, из расплавов, поэтому необходимо знать свойства и поведение расплавов полимеров. Расплавы полимеров ведут себя как упруговязкие тела. Общая суммарная деформация сдвига γ является суммой трех различных видов деформаций: идеально упругой $\gamma_{упр}$, эластической $\gamma_{эл}$ и необратимой пластической $\gamma_{пл}$:

$$\gamma = \gamma_{упр} + \gamma_{эл} + \gamma_{пл}.$$

Идеально упругая деформация по закону Гука прямо пропорциональна напряжению сдвига:

$$\gamma_{упр} = \tau / \sigma,$$

где σ - модуль упругости сдвига

Идеально упругая деформация наиболее отчетливо проявляется у полимеров в стеклообразном состоянии, когда их свойства близки к механическим свойствам низкомолекулярных твердых тел. Идеально упругая деформация следует за приложенным напряжением со скоростью звука в среде. Эта деформация полностью обратима, она обусловлена изменением валентных углов и межатомных расстояний.

В расплавах полимеров идеально упругая деформация отчетливо не проявляется, и поэтому регистрация ее представляет значительные трудности.

Расплавы термопластов проявляют способность к эластической деформации (растяжение струи при течении, разбухание после выхода из капилляра и т.д.).

Большинство термопластов в расплавленном состоянии ведут себя как аномально вязкие жидкости, не подчиняющиеся закону Ньютона. Для них коэффициент динамической вязкости η не является постоянной величиной (как для ньютоновских жидкостей), а зависит от скорости деформации и других факторов.

При переработке полимерных материалов напряжение сдвига и скорости деформации в очень широких пределах меняются, поэтому кривые течения строят в двойных логарифмических координатах $lg\ \gamma = f(lg\ \tau)$. Типичный вид кривой течения расплава полимера и зависимость вязкости от напряжения сдвига представлены соответственно на рис.2 (а, б).

Рис.2. Кривая течения расплава полимера а и зависимость вязкости от напряжения сдвига σ

На рис.2 можно выделить три характерных участка. В области малых значений напряжений сдвига ($\tau<\tau_{нб}$) имеет место ньютоновское течение с постоянной наибольшей ньютоновской вязкостью ($\eta_{нб}$). Для этого участка справедливо выражение

$$\tau = \eta \cdot \gamma, \qquad lg\,\tau + lg\,\eta_{нб} + lg\,\gamma,$$

так как $lg\,\eta_{нб}$ для участка I постоянен $dlg\,\tau/dlg\,\gamma = dlg\,\gamma/dlg\ \eta = \eta = n = 1$.

Угловой коэффициент прямой n называется индексом течения и на

участке I равен единице. При $\tau > \tau_{нб}$ (участок III) имеет место ньютоновское течение с наименьшей ньютоновской вязкостью, здесь n также равен единице. При увеличении напряжений сдвига на участке II расплав полимера проявляет аномально-вязкие свойства. Это так называемая «структурная ветвь» кривой течения. Функцию $\eta_a(\tau)$, характеризующую нелинейную связь между напряжением и скоростью сдвига, называют эффективной (кажущейся, эквивалентной) вязкостью

$$\tau = \eta_a(\tau)\gamma.$$

Слабая кривизна кривой в двойных логарифмических координатах позволяет описать ее так называемым степенным законом:

$$\tau^n = (1/k)\gamma,$$

где n - индекс течения;

k - мера консистенции жидкости.

По закону Ньютона

$$\eta_a = \tau^{1-n}(1/k).$$

Обработка экспериментальных данных по пуазейлевскому течению расплавов термопластов через капилляр производится по методу Рабиновича-Вайсенберга. Метод основан на том, что в условиях установившегося ламинарного течения зависимость между напряжением сдвига на стенке капилляра $\tau_{ст}$ и скоростью сдвига $\gamma_{ст}$ инвариантна относительно диаметра капилляра. Предполагается, что процесс течения не осложняется деструкцией полимера и пристенным скольжением. Для этого случая при использовании степенного закона справедлива формула

$$\gamma_{упр} + \tau/\sigma$$

где Q - объемный расход;

r - радиус капилляра.

Оценка вязкости расплава полимеров по кривым течения, полученным в результате эксперимента на вискозиметре, является трудоемкой процедурой. Поэтому применяются более простые стандартизированные методы. Одним из основных методов является определение показателя текучести расплава (ПТР). По нему нормируются вязкостные свойства различных марок полимеров (литьевых, экструзионных, для прессования).

Показатель текучести расплава определяют как массу полимера в граммах, проходящую через капилляр стандартных размеров при заданных температуре и давлении за 10 минут.

ПТР некоторых полимеров (ПК, ПА, ПЭТФ и др.) зависит от их влажности, с повышением содержания влаги ПТР возрастает.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аппаратура, используемые материалы

В работе используются:

- весы для взвешивания с точностью до 0,0002 г;
- секундомер;
- ИИРТ-А - экструзионный пластомер.

Материалы: ПЭВП, ПЭНП, ПС, АБС, ПЭТФ, ОА - ненаполненные и наполненные.

Подготовка образцов и установки к испытаниям

Перед началом работы на приборе ИИРТ-А внешним осмотром определить исправность прибора, надежность крепления контактного термометра. Для проверки температуры экструзионной камеры вставить в нее контрольный термометр. Необходимо добиться, чтобы колебания температуры контрольного термометра составляли ±0,5°С. Заданную температуру контрольного термометра вывести вращением регулирующей ручки контактного термометра и выдержать при этой температуре не менее 15 мин. Обычно температура, задаваемая контактным термометром, на 20-40°С ниже температуры контрольного термометра, введенного в экструзионную камеру. Внимательно изучить схему прибора ИИРТ-А (рис.3).

Задание

1. Изучить законы течения расплавов термопластов.
2. Знать особенности течения расплавов полимеров в каналах круглого сечения.
3. Провести определение ПТР и вязкости расплава термопласта.
4. Уяснить роль и значение изучения законов течения расплавов термопластов для понимания технологии получения изделий из термопластов на оборудовании при их переработке и влияние на течение наполнителей.

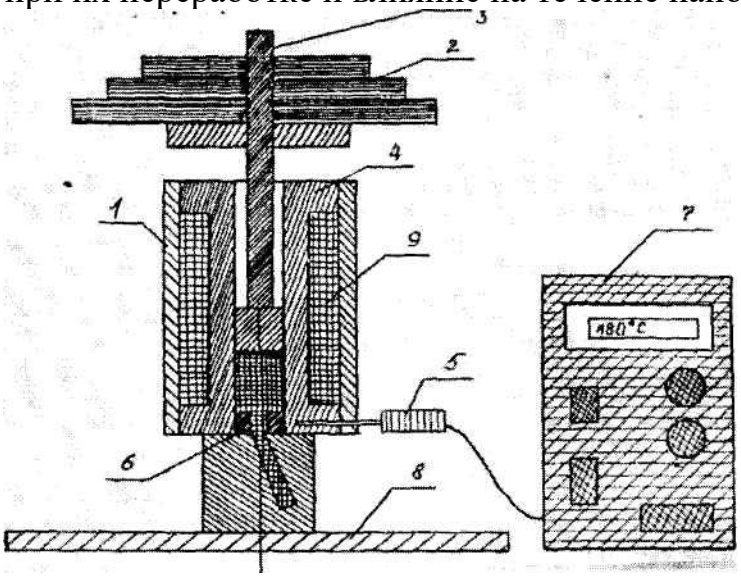

Рис. 3. Схема прибора ИИРТ-А:
1 - изоляционный слой; 2 - грузы; 3 - поршень;
4 - экструзионная камера; 5 - контактный термометр;
6 - капилляр; 7 - электрическое реле; 8 - корпус прибора;
9 - нагревательная спираль

Проведение испытаний

Выбор условий испытания проводят в соответствии с приложениями 1,2. В экструзионную камеру загружают (в течение не более 1 мин) образец нормированной массы (приложение 3) и уплотняют его. В камеру вставляют поршень, помещают на его втулку добавочный груз и проводят предварительный подогрев образца (в течение не менее 4 мин под давлением). Для предотвращения вытекания материала с высокой текучестью (10 г/10 мин) во время нагрева в капилляр снизу вставляют плотно входящую развертку.

После выдержки материала под давлением из капилляра вынимают развертку и дают возможность полимеру вытекать. При низких скоростях течения материала допускается принудительное продавливание поршня, пока не появится нить выдавливаемого материала без пузырьков, а нижняя кольцевая метка штока поршня не будет находиться в пределах от 5 до 10 мм над верхним краем цилиндра. Выдавливаемую часть материала отсекают и удаляют. Затем поршню дают возможность опуститься под действием силы тяжести. Когда нижняя метка на штоке достигнет верхнего края цилиндра, секундомером регистрируют время и одновременно режущим инструментом отсекают выдавливаемую часть образца и удаляют ее. Через определенные интервалы времени (приложение 3) последовательно отсекают отрезки выдавливаемого материала в виде прутков нормированной длины (1-2 см). Процедуру прекращают, когда верхняя кольцевая метка на штоке поршня достигнет верхнего края цилиндра. Отрезки выдавливаемого материала, имеющие пузырьки воздуха, отбрасывают. Полученные прутки (3 шт.) взвешивают с нормированной точностью на аналитических весах.

Последовательно проводят два определения ПТР. Результаты испытания используют для расчета ПТР, если расхождение по массе между срезанными образцами не превышает 5%.

Обработка результатов

Расчет ПТР, г/10 мин, проводят по формуле

$$ПТР(T,F) = (m/t)t_c,$$

где T- температура испытания, К;

F - нагрузка, Н;

t_c - стандартное время определения ПТР (600 с);

t - интервалы времени между двумя последовательными отсечениями отрезков, с;

m - средняя масса экструдированного образца за время t, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение двух измерений. Расчет вязкости расплава полимера по ПТР, проводится по следующей формуле

$$\eta_{отн} = \tau_{ПТР} / \gamma_{ПТР},$$

где $\gamma_{ПТР}$ - скорость сдвига, соответствующая $\tau_{ПТР}$ при температуре измерения ПТР.

Скорость сдвига $\gamma_{ПТР}$ ($с^{-1}$) рассчитываем по уравнению

$$\gamma_{ПТР} = \frac{4ПТР}{t_c \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho},$$

где ρ - плотность полимера при температуре измерения ПТР, г/см^3;

r - радиус капилляра, м (приложение 2).

Напряжение сдвига $\tau_{ПТР}$ (Н/м^2) рассчитывают по уравнению

$$r_{ПТР} = \frac{2F \cdot r}{\pi \cdot D^2 (L + v \cdot r)},$$

где F - нагрузка на испытуемый термопласт, Н;

D - диаметр направляющей головки поршня (9,0 мм), м;

L - длина капилляра (8 мм),м;

V- входовая поправка (приложение 2).

Оформление результатов испытаний

По результатам работы должен быть составлен отчет, включающий теоретическую часть, результаты проведения экспериментов по изучению реологических свойств расплавов термопластов, обсуждение результатов работы, выводы.

Темы для отчета

1. Вязкость. Определение. Характеристики вязкости: характеристической, относительной удельной, приведенной. Единицы измерения.
2. Основные виды аномалии вязкости. Кривые течения аномально вязких жидкостей.
3. Текучесть. Методы определения (вискозиметрический - ПТР, по Рашигу, на пластометрах Канавца и др.). Выбор способов переработки в зависимости от текучести.
4. Агрегатное состояние полимеров.
5. Фазовое состояние полимеров.
6. Термомеханические кривые аморфных и кристаллических

полимеров.

7. Основные понятия реологии, напряжения, деформации (виды деформации).

8. Идеальное тело Максвелла.

9. Кривая течения расплава в зависимости от вязкости.

10.Схема и принцип работы ИИРТ-А.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Барсукова Л.Г. Физико-химия и технология полимеров, полимерных композитов [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Барсукова Л.Г., Вострикова Г.Ю., Глазков С.С.— Электрон. текстовые данные.— Воронеж: Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ЭБС АСВ, 2014.— 146 с.— Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/30852.
2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб.пособие / М.Л.Кербер и [др.]. - СПб.: Профессия, 2014.- 592с. (1 экз.).
3. Крыжановский В.К. Технические свойства пластмасс / В.К.Крыжановский. – СПб.: Профессия, 2014. – 248 с. (1 экз.).
4. Композиты на основе полиолефинов / Под ред. Д.Нвабунмы, Т.Кю. - СПб: Научные основы и технологии, 2014. – 74 с. (2 экз.).
5. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 720 с.
6. http://techn.sstu.ru/new/SubjectFGOS/Default.aspx?kod=1034

Дополнительная

1. Бортников В.Г. Производство изделий из пластических масс: в 2 т. / В.Г. Бортников. Казань:Дом печати, 2002. Т.1 – 216 с. Т.2 – 263 с.
2. Производство изделий из полимерных материалов / под ред. В.К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2004. 464 с.
3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
4. Панова Л.Г. Способы, технология и оборудование переработки ПКМ методами прессования и литья под давлением: учеб. пособие / Л.Г. Панова,Т.П. Устинова, С.Г. Кононенко. Саратов: СГТУ, 2007. 119 с.
5. Основы технологии переработки пластмасс /под ред. В.Н. Кулезнева, В.Н. Гусева. М.: Химия, 2004. – 600 с.

Приложение 1

Стандартные условия определения термопластов
(ГОСТ 11645-73)

Условия определе-ния	Внутренний диаметр капилляра, мм	Температура ис-пытания, К (°С)	Нагрузка, Н (кгс)
1	от 1,160 до 1,170	463 (190)	21,19(2,160)
2	от 2,090 до 2,100	423(150)	21,19(2,160)
3	-«-	463 (190)	2,19(0,325)
4	-«-	463 (190)	21,19(2,160)
5	-«-	463 (190)	98,10(10,00)
6	-«-	463 (190)	211,90(21,600)
7	-«-	473 (200)	49,05 (5,000)
8	-«-	473 (200)	98,10(10,00)
9	-«-	503 (230)	3,19(0,325)
10	-«-	503 (230)	11,77(1,000)
11	-«-	503 (230)	21,19(2,160)
12	-«-	503 (230)	-37,28(3,800)
13	-«-	538 (265)	122,62(12,500)
14	-«-	548 (275)	3,19(0,325)
15	-«-	553 (280)	21,19(2,160)
16	-«-	463 (190)	49,05 (5,000)
17	-«-	533 (260)	49,05 (5,000)
18	-«-	493 (220)	98,10(10,00)
19	-«-	523(250)	49,05 (5,000)

Приложение 2

Рекомендации по условиям определения ПТР и значению констант

Термопласт	Условия определения ПТР	Плотность полимера, г/дм^3	Входовая поправка, v	Температура измерения входовой поправки, К(°С)
пэвп	1,3,4,5,7,18	950-960	5-7	
пэнп	1,3,4,5,7,18	910-930	6-14	493 (220)
ПВА	2			
эц	3,4,7			
ПС	6,8,11,13	1050-1200	3-26	493 (220)
АБС, СНП	8,20		1,5-24	493 (220)
ПАК	3,11,13	1150-1200		
ПП	4,5,6,12,14,19	900-910	6-10	
ПА	10,11,12,16	1010-1150	1,2-2	523 (250)
ПК	17,21	1190-1200	2-3	548 (275)
ПТФЭ	15	2150-2270		
СФ		1410-1420	0,5-3,3	473 (200)
ПСФ			2-3	598 (325)
ПЭТФ		1380-1400	1,5-2,5	543 (270)
ПБТФ		1270-1310	1,5-2,5	518(240)

Приложение 3

Масса образца, загруженного в экструзионную камеру, промежутки времени, через которые срезают прутки

ПТР, г/10 мин	Масса образца, г	Промежутки времени, с
до 0,5	4-5	240
от 0,5 до 1,0	4-5	120
свыше 1,0 до 3,5	4-5	60
от 3,5 до 10	6-8	30
от 10 до 26,0	6-8	10-15
25,0	6-8	5-15