

Деформация полимеров

Деформация и течения пластмасс при формовании

Устойчивое образование формы заготовки при формовании может быть достигнуто только за счёт пластической деформации в формируемом материале. Форма заготовки может быть придана и за счёт эластической деформации, однако такая форма является неустойчивой.

Общая деформация полимера как правило является суммой трех деформаций: упругой, эластической и пластической

$$\varepsilon = \varepsilon_{уп} + \varepsilon_{э} + \varepsilon_{пл}.$$

Упругая деформации в формовании изделия участия не принимает, так как она мала (1-5%) и мгновенно обратимо снимается при снятии нагрузки. При упругой деформации происходит изменение расстояний между макромолекулами без разрыва их вандервальсовых связей.

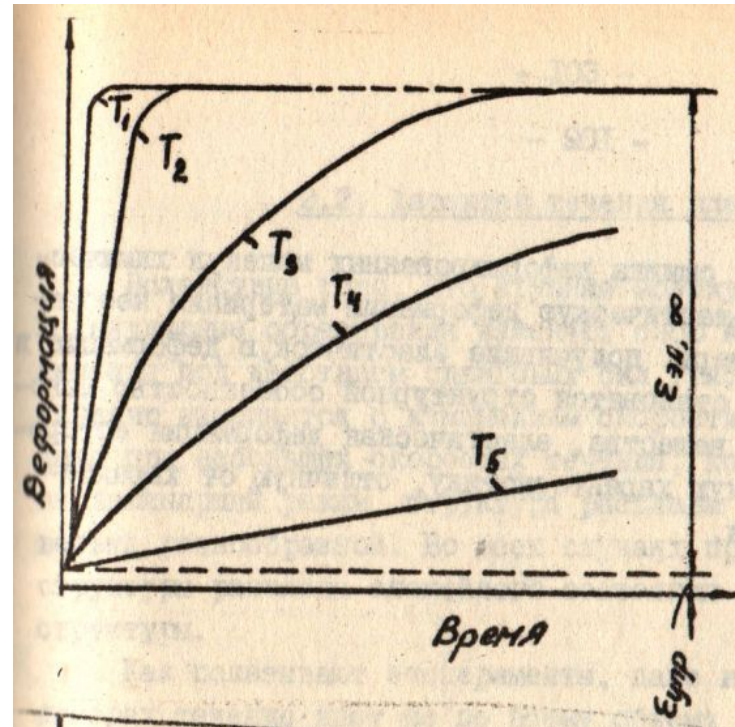
Эластическая деформация несоизмеримо больше упругой (200-800%) протекает во времени, и полнота её реализации зависит от условий (температуры, напряжения, времени), а также от молекулярной и надмолекулярной структуры полимеров. Полная эластическая деформация может быть реализована только у полимеров, имеющих хотя бы редкую пространственную сетку химических связей, исключающих возможность течения (пластической деформации) полимеров. При отсутствии пространственной сетки эластической деформации обычно сопутствует пластическая. В процессе эластической деформации происходит изменение углов между звеньями макромолекулы и ее разворачивание наподобие пружины.

Эластическая деформация связано с напряжением и деформацией соотношением аналогичном для упругой деформации закону Гука

$$\sigma = \varepsilon_{э} E_{\infty}$$

где E_{∞} - равновесный модуль эластичности. зависимость деформации эластомера имеющего пространственную сетку от условий деформации и общая деформация пластик от времени представлена на рисунке 23 24

Зависимость деформации эластомера, имеющего пространственную сетку, от условий деформации и общая деформация ПКМ от времени представлена на рис.

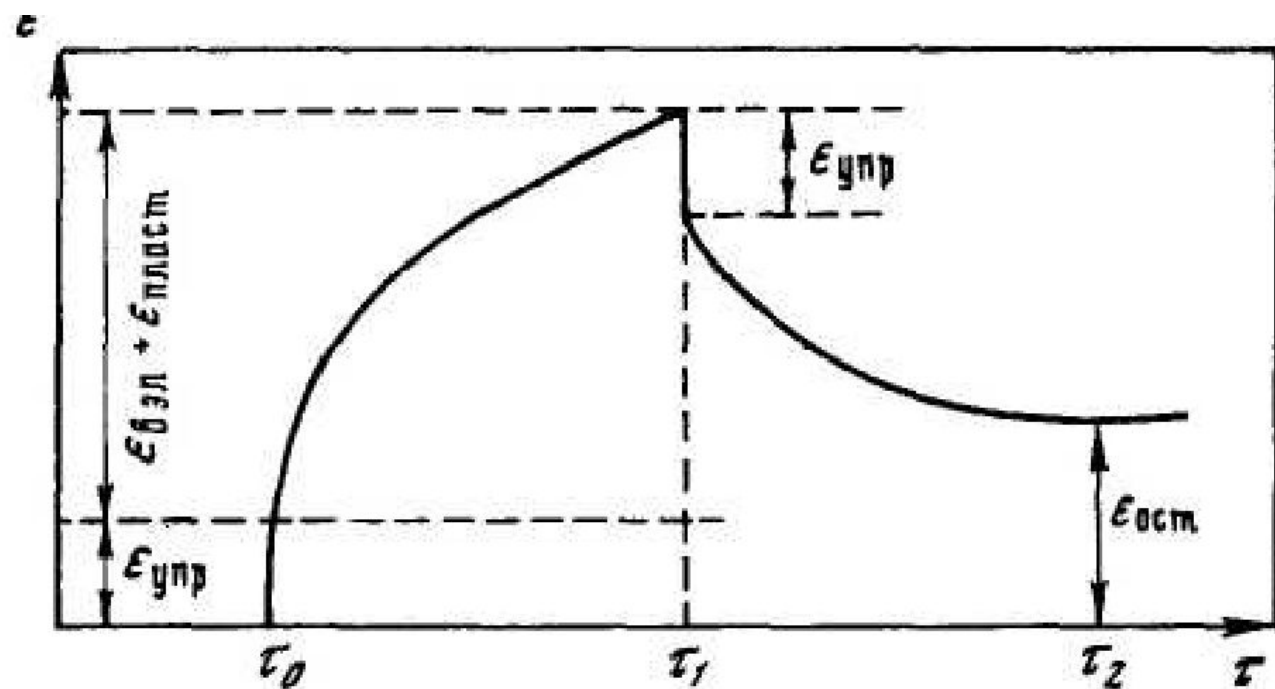


Зависимость деформации эластомеров от времени (температура $T_1 > T_2 > T_3 > T_4 >$

T_5)

Чем выше температура, тем быстрее развивается эластическая деформация и быстрее достигает конечной величины при данном напряжении.

Развитие общей деформации полимера во времени после приложения нагрузки, а также после её снятия показано на рисунке.



Кривые $\epsilon(\tau)$ для полимера при одновременном проявлении упругой ($\epsilon_{упр}$), высокоэластической ($\epsilon_{вэл}$) и пластической ($\epsilon_{пласт}$) деформаций τ_0 и τ_1 — моменты приложения и снятия усилия; τ_2 — момент измерения остаточных деформаций $\epsilon_{ост}$ ($\epsilon_{пласт}$)

При формовании заготовок полезной является только необратимая деформация, а имеющая значительную величину (200-600%) эластическая деформация, снимающаяся после деформирования, искажает форму получаемой заготовки. Поэтому надо стремиться сделать деформацию необратимой.

Эластическая деформация материала может быть зафиксировано в готовом изделии охлаждением; кристаллизацией или сшивкой.

Охлаждение не создает равновесного состояния для молекул полимера, и поэтому следует ожидать протекание релаксации в изделии, проявляющейся в усадке, короблении и растрескивании заготовки. Эти процессы будут быстро проявляться при повышении температуры.

Кристаллизация обычно создает равновесное состояние, поскольку межмолекулярные силы взаимодействия в кристалле оказываются значительно больше сил релаксации молекул. Обращение эластической деформации может наступить при разрушении кристаллитов при температуре, близкой к температуре плавления.

Пространственная сшивка деформированных молекул химическими связями делает пластическую деформацию материала необратимой. Молекулы полимера, получившие пластическую деформацию в процессе формования, становятся структурной особенностью нового высокополимерного вещества, эластическая деформация которого будет иметь уже иную характеристику, отличную от характеристики до формования.

Формование ПКМ в заготовку может осуществляться как в жидком, так и в твёрдом состоянии. При рассмотрении закономерностей формирования в качестве технологических параметров обычно рассматривается вязкость материала, которая в значительной мере определяется составом, молекулярной массой, а также структурой материала. Связь показателей вязкости с указанными характеристиками материала технологу должна быть известна.

Полимеры, находящиеся при обычных условиях в жидком низковязком состоянии (мономер, олигомер, компаунд) имеют обычно невысокую молекулярную массу, их деформация происходит под действием собственного веса, а течение подчиняется законам течения обычных ньютоновских жидкостей

Простое уравнение, описывающее силы вязкости в ньютоновской жидкости, во многом определяющие её поведение, основано

$$\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial y}, \text{ и течения:}$$

где: τ - касательное напряжение, вызываемое жидкостью, Па;

μ - коэффициент вязкости — коэффициент пропорциональности, Па·с;

$\frac{\partial u}{\partial y}$ — производная скорости в направлении, перпендикулярном направлению сдвига, с^{-1} .

Вязкость измеряется силой, которую испытывает единица поверхности одного из взаимодействующих слоёв со стороны другого слоя если расстояние между слоями равно единице длины, и слои движутся при ламинарном течении друг относительно друга со скоростью равной единице скорости

Конформация молекул малой величины при движении в потоке жидкости не претерпевает заметных изменений вследствие их малой величины и большой подвижности. При прекращении течения они практически мгновенно оказываются в равновесном состоянии, поэтому скорость течения жидкости не влияет на её вязкость, на свойства затвердевшей жидкости и готовой заготовки.

Деформативные свойства полимеров, при обычных условиях находящихся в твёрдом состоянии, сильно зависят от температуры. Различают три состояния полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее. Точки переходов из одного состояния в другое определяются по термо-механическим кривым, которые показывает величину деформации материала при разных температурах, но при одной и той же нагрузке. Чем выше температура, тем легче формуются материалы. Преимущественно формование ведут в вязкотекучем состоянии, реже в высокоэластичном, и в редких случаях в стеклообразном.

Вследствие того что крупные молекулы полимера и его надмолекулярные образования изменяют свою конформацию в процессе течения под действием сдвиговых сил, сопротивление течению изменяется с изменением скорости и температуры, то есть полимеры не являются ньютоновской жидкости. Даже при небольших скоростях течения, когда в общем сохраняется ламинарный режим, структура сплава при течении может быть весьма разнообразна, во всех случаях происходит разрушение структуры сплавов спокойного состояния и образование новой структуры.

Как показывают эксперименты даже в ненаполненных полимерах течение идёт не по всему объёму расплава, оно носит ленточный характер, толщина лент соизмерима с размерами сферолитов. Происходит как бы разделение надмолекулярных образований и молекул: крупные сферолиты уплотняются в ленты и движутся друг относительно друга лентами. Мелкие сферолиты и отдельные макромолекулы размещаются между лентами и образуют жидкую среду, по которым осуществляется сдвиг. Поэтому при наличии большого количества низкомолекулярных фракций сопротивление течению оказывается меньше.

При увеличении скорости деформирования происходит дробление сферолитов в лентах, их фрагменты переходят в жидкий слой. В результате относительная доля жидкого слоя растёт, а вязкость падает. Вязкость становится минимальной при полном разрушении лент. Если в этот момент прекратить деформацию, то структура полимера перейдет в структуру с хаотически расположенными сферолитами.

При дальнейшем увеличении скорости, выше той, при которой произошло полное разрушение лент, начинается механическая деструкция, связанная с разрушением макромолекул, уменьшением молекулярной массы и снижением свойств полимеров.

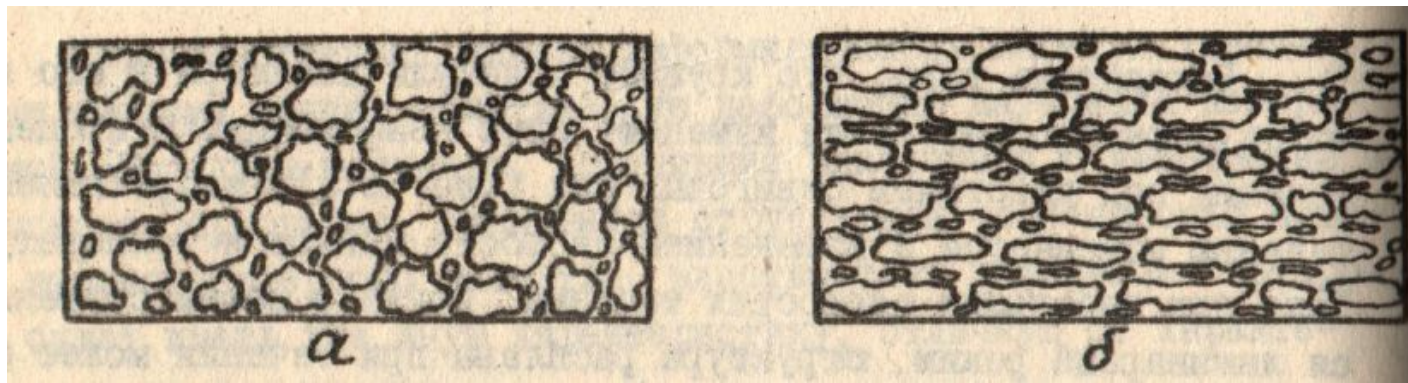


Схема течения в ненаполненном полимере: а – до деформации, б – в процессе деформации с образованием лент

Примерно подобная картина создается при течение расплава наполненного зернистым наполнителем если спокойном состоянии зёрна шарики наполнителя произвольно равномерно распределены в расплаве то при течении могут выстраиваться в цепочке ленты и в течение может осуществляться с цепочками сдвиг расплава происходит по части полимерного компонента расположенного между цепочками наполнителем Однако такая структура расплава зернистым наполнителем неустойчиво Она легко может перейти в другую.

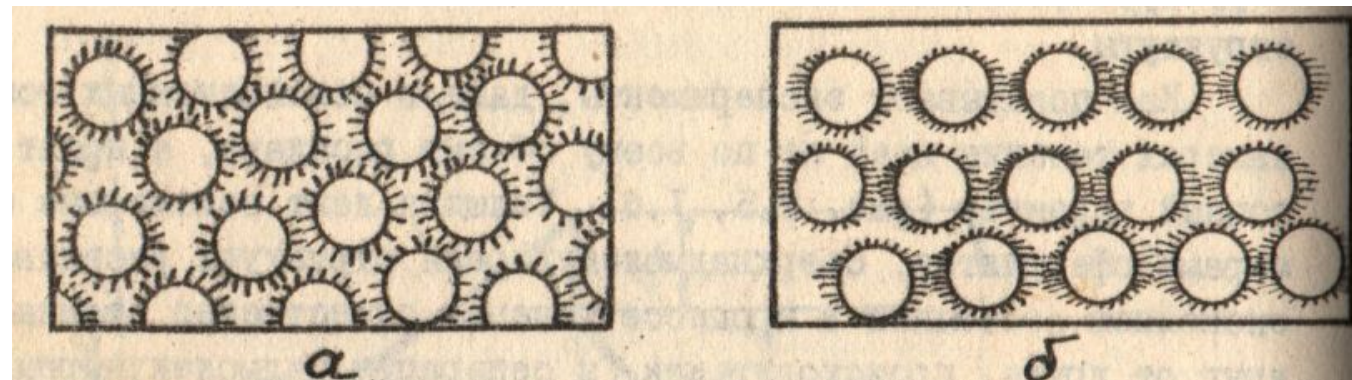


Схема течения в наполненном полимере с зернистым наполнителем : а – до деформации, б – в процессе деформации с образованием лент

Пока размер зернистого наполнителя меньше, чем размер сферолитов, он просто встраивается в ленты и практически не оказывает влияние на вязкость полимеров, за исключением некоторого увеличения объема лент. По мере роста скорости происходит измельчение лент сферолитов, и, в какой-то момент, их размер сравнивается с размером наполнителя. С этого момента более прочный наполнитель начинает оказывать защитное действие для лент сферолитов и не дает им дальше разрушаться. С этого момента вязкость перестает падать.

Если наполнитель волокнистый, то наиболее часто встречающиеся режимы течения изображены на рисунке, то есть пробковый или стержневой. Сдвиг расплава осуществляется по небольшой пристенной зоне. Такое течение вполне понятно: наибольшее напряжение сдвига создается у стенки, поскольку оно является, в какой-то мере, суммой напряжения сдвига от центра каналов к периферии, у поверхности стенки сдвиг затруднен вследствие адгезии полимера. Наиболее вероятное течение поэтому может быть на небольшом расстоянии от стенки. Как только началось в течение в пристенной зоне, волокна наполнителя ориентируются в направлении течения, и сопротивление течению уменьшается. При этом сопротивление течению будет уменьшаться также за счет ориентации самого полимера и повышение температуры расплава в зоне течения за счёт диссипативная нагрев

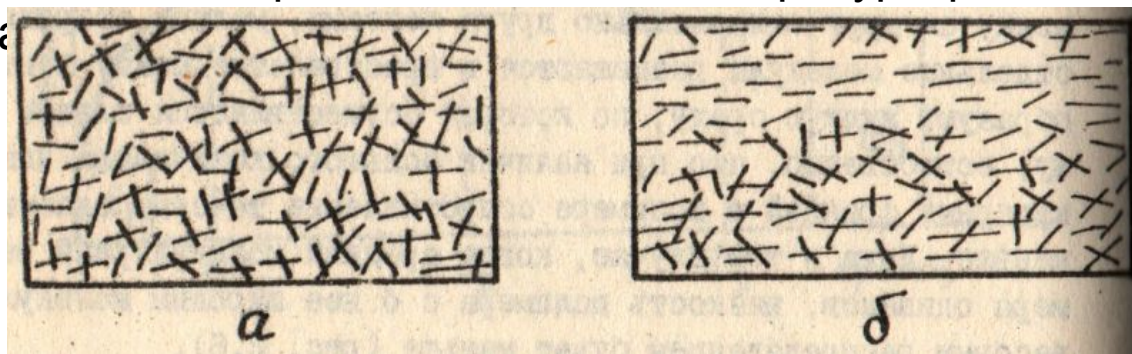
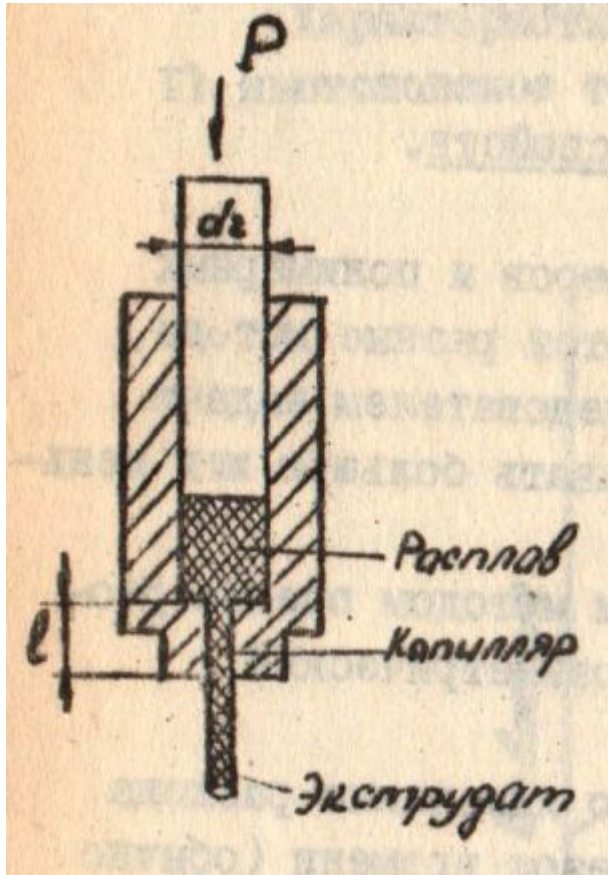


Схема течения в наполненном полимере с волокнистым наполнителем : а – до деформации, б – в процессе деформации с образованием пробки

Методы оценки реологических свойств

Для оценки реологических свойств полимеров и полимерных материалов применяются разные методы которые могут быть более или менее эффективны, давать большую или меньшую точность.

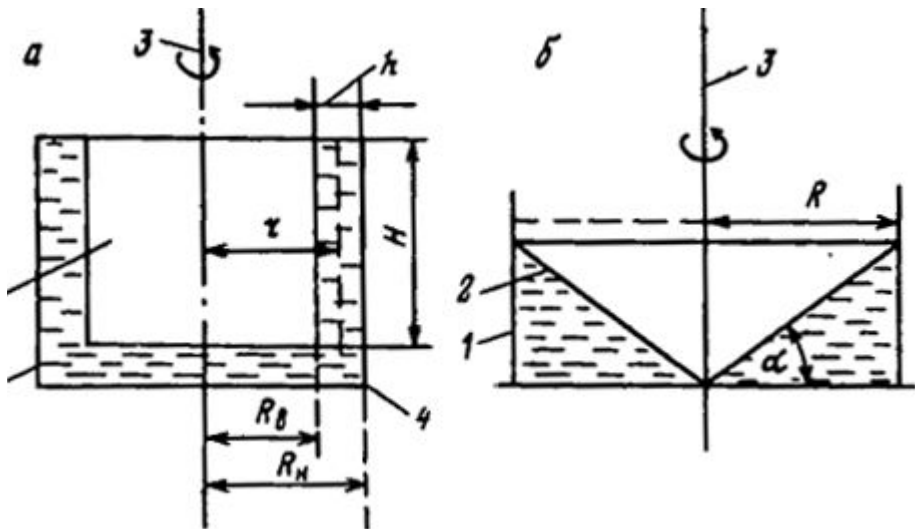
Наиболее распространённым лабораторным методом оценки реологических свойств полимеров является вискозиметрический.



Капиллярный вискозиметр дает данные по изменению расхода расплава за короткий отрезок времени (обычно около 3 секунд), то есть измеряется длина выдавленной нити. В зависимости от температуры расплава и напряжения сдвига доза расплава участвует в течение очень короткого времени. Время прохождения полимера через капилляр и происходящие с ним при этом изменения не накладываются на последующее наблюдение, поэтому можно применять высокие напряжения сдвига.

Такие вискозиметры обычно применяют для измерения свойств термопластов. Форма капилляра может быть по геометрии наиболее близкой к форме литниковых каналов пресс-форм. Вес получаемой на капиллярном вискозиметре нити мал по сравнению с весом реальных изделий, а время его получения равно или больше времени впрыска. Поэтому условия течения расплава в лабораторном капиллярном вискозиметре пока существенно отличается от условий течения при формовании изделий.





Ротационный вискозиметр и вискозиметр конус-плоскость дают данные по изменению напряжения сдвига в зависимости от времени при неизменной температуре и давлении расплавов. Поскольку эксперимент проводится с одним и тем же расплавом изменения, происходящие в расплаве вследствие течения, накладываются на его поведение при продолжении экспериментов. Поэтому скорость сдвига принимается минимальной, чтобы она оказывала минимальное воздействие на расплав.

Ротационные вискозиметры нашли наибольшее применение при получении кинетических кривых отверждения и структурно-механических кривых для реактопластов, а также для определения времени релаксации расплава. Данные по изменению напряжения сдвига с ротационных вискозиметров пересчитываются в напряжения и скорости сдвига и представляются в виде кривой какой-то функции.

Для реактопластов характерны изменения вязкости во времени при повышенной температуре вследствие их структурирования. Кривые вязкости как функции времени дают хорошую характеристику вязкости расплава и кинетику образования сшивок при разных температурах. Эти кривые дают хорошую информацию о времени, необходимом для смыкания формы, окончания процесса формования и времени выдержки под давлением.

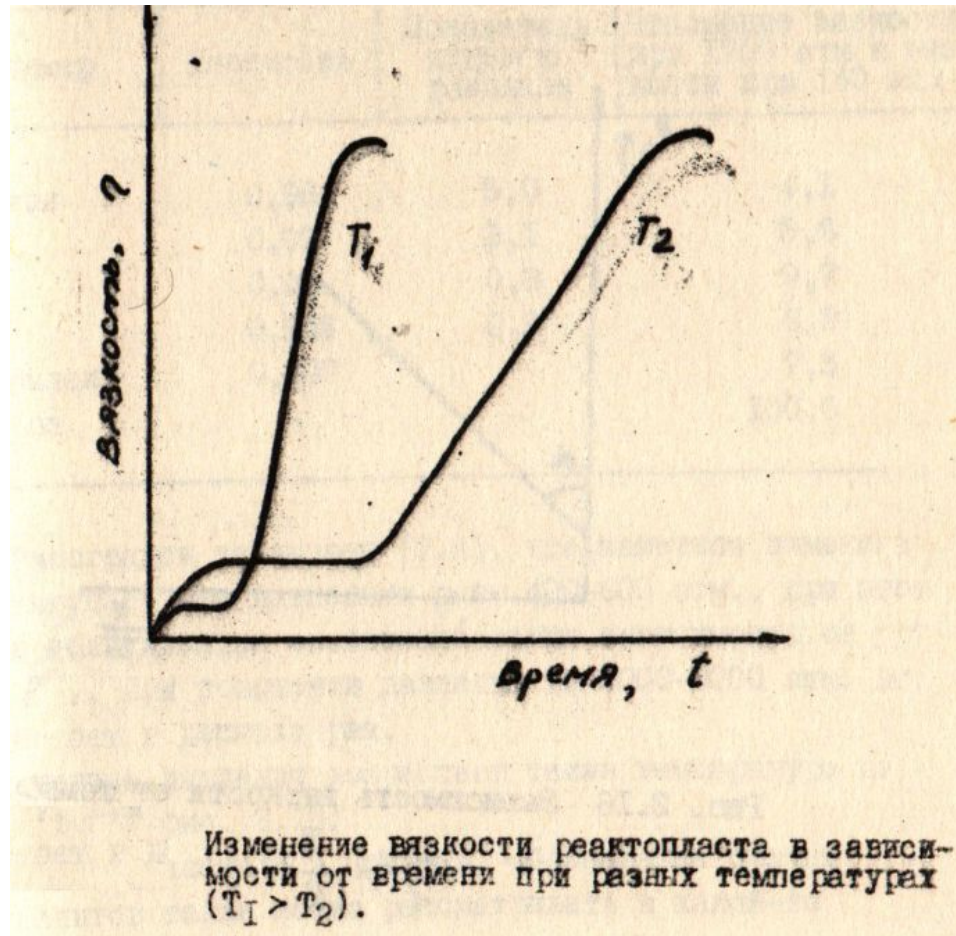
A stainless steel viscometer is positioned on a white windowsill. The device consists of a large cylindrical upper chamber and a smaller lower chamber. To the right of the main unit, a small black holder contains two thin, vertical tubes. The background shows a cityscape with a prominent red tower, likely the Tokyo Tower, under a clear sky.

VISCO™

Easy Set-Up
Guide

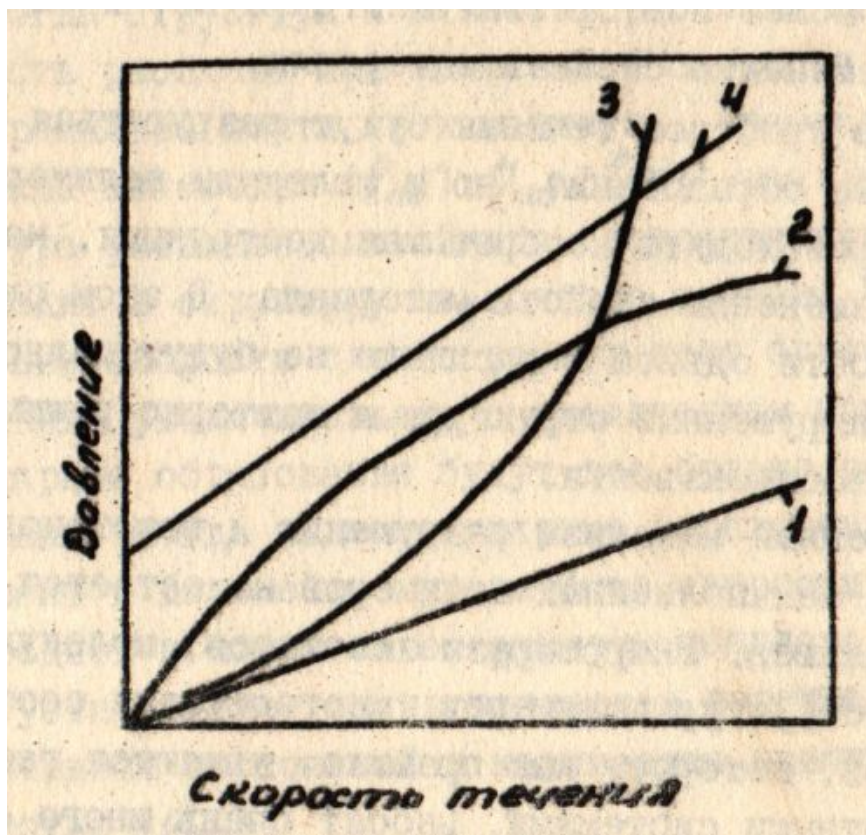
 ATAGO®

Вискозиметр ATAGO Visco. Лёгкое руководство по установке.



На рисунке представлены термокинетические кривые отверждения одного и того же полимера при различных температурах (T_1 больше T_2). Как видно, размягчение с увеличением температуры происходит раньше, однако площадка, при которой полимер находится в вязкотекучем состоянии, при более высокой температуре, очень узкая, а затем происходит повышение вязкости полимера за счёт образования сшивок. При высокой температуре угол наклона кривой приближается к 90 градусам, то есть скорость образования сшивок весьма высока.

Материал, находящийся в вязкотекучем состоянии, может снижать свою вязкость в процессе течения, а может повышать. Он может течь при приложении очень низких напряжений сдвига, но может и не течь. Это разнообразие в режимах течения материалов с одной стороны заставляет для разумной организации технологии формования иметь реологические характеристики материала, а с другой позволяет использовать режимы течения для исследования явлений, происходящих в процессе формования изделия.



Кривые течения (режимы течения) всех полимеров можно представлять четырьмя типами: 1 - ньютоновское течение; 2 - течение псевдопластичных тел; 3 - течение дилатантной системы и 4 - течение тела Бингама. Характеристики этих типов кривых видны на рисунке.

Ньютоновское течение начинается при наличии напряжения сдвига больше нуля, скорость течения пропорциональна напряжению сдвига, вязкость не зависит от скорости.

Псевдопластичное тело течёт также при наличии напряжения сдвига, выше нуля, но рост скорости сдвига опережает рост напряжения сдвига. Вязкость тел уменьшается с увеличением скорости сдвига. Этот вариант характерен для ленточного механизма, когда при увеличении скорости деформации происходит уменьшение толщины лент и увеличение толщины жидкого слоя.

Дилатантная система течёт при наличии напряжения сдвига больше нуля, рост скорости сдвига отстает от роста напряжения сдвига. Вязкость системы с увеличением скорости сдвига возрастает. Такое поведение системы возможно при дроблении введенного наполнителя на более мелкие фрагменты.

Тело Бингамо начинает течь, когда напряжение сдвига становится выше предела текучести. Скорость течения пропорциональна разности между напряжением сдвига и пределом текучести. Вязкость не изменяется с увеличением скорости сдвига.