

**Владимирский государственный университет**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

**Лабораторный практикум**

**Владимир 2024**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лабораторный практикум

*Электронное издание*



Владимир 2024

ISBN 978-5-9984-1969-0

© ВлГУ, 2024

УДК 678.5

ББК 24.7

**Авторы:**

Ю. Т. Панов (п. 2.1), Л. А. Чижова (гл. 1), Д. А. Рашупкина (введение, п. 2.2, лаб. работа № 4, гл. 3, заключение, библиографический список), Е. А. Тимаков (гл. 4)

**Рецензенты:**

Кандидат технических наук, доцент  
доцент кафедры химии  
Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых  
*В. А. Кузурман*

Кандидат химических наук  
директор ООО НПП «Технофильтр»  
*А. В. Тарасов*

Издается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

**Теоретические** основы переработки полимерных материалов [Электронный ресурс] : лаб. практикум / Ю. Т. Панов [и др.] ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2024. – 74 с. – ISBN 978-5-9984-1969-0. – Электрон. дан. (1,54 Мб). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ; дисковод CD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Рассмотрены наиболее важные вопросы теоретических основ переработки пластмасс – реологии, релаксации и смещения полимерных материалов. Содержит материал для выполнения лабораторных работ и вопросы для контроля знаний студентов.

Предназначено для студентов вузов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» всех форм обучения.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 2. Ил. 25. Библиогр.: 11 назв.

ISBN 978-5-9984-1969-0

© ВлГУ, 2024

## ВВЕДЕНИЕ

**Переработка полимерных материалов** – это совокупность технологических приемов, методов и процессов, посредством которых исходный полимер превращают в различные изделия с заданными эксплуатационными характеристиками.

Полимеры начали перерабатывать в конце XIX в., а к середине XX в. переработка полимеров выделилась в самостоятельную область техники, в которой используется специализированное высокопроизводительное оборудование, необходимое для реализации в промышленных масштабах специфических для полимеров технологических процессов.

В области переработки полимеров можно выделить четыре основных направления.

1. Приготовление композиций, обладающих свойствами, отличными от свойств основного полимера. Введение в полимер ингредиентов, улучшающих его эксплуатационные (или технологические) свойства. Введение стабилизаторов, пластификаторов, наполнителей, красителей и так далее стало неотъемлемой частью процесса производства полимерных материалов.

2. Изготовление изделий из термопластичных материалов. При этом протекают следующие основные процессы:

- а) плавление материала;
- б) пластическая деформация материала, в результате которой вязкой массе придается конфигурация будущего изделия;
- в) охлаждение материала до температуры теплостойкости, при которой может сохраняться приданная ему форма. В ряде случаев процессу формования сопутствуют процессы механической ориентации, обеспечивающей улучшение прочностных характеристик материала.

3. Изготовление изделий из термореактивных материалов (термореактивные пластмассы, резиновые смеси). Окончательное формирование химической структуры этих материалов происходит на последней стадии процесса переработки, состоящего из следующих этапов:

а) нагрев материала до перехода в вязкопластическое состояние;  
б) пластическая деформация материала, в процессе которой в него вводят необходимые дополнительные ингредиенты. Полученную в процессе смешения композицию вновь подвергают пластической деформации для придания ей формы готового изделия;

в) нагрев готового изделия до температуры отверждения, при которой в материале протекают химические реакции, обеспечивающие образование непрерывной пространственной структуры.

4. Изготовление изделий непосредственно из мономеров. При переработке этим методом реакция полимеризации протекает непосредственно в форме и процесс образования полимера оказывается совмещенным с процессом формирования готового изделия.

В настоящее время в промышленности переработки полимеров наиболее широко представлены первые три направления.

Вследствие большой производительности современного перерабатывающего оборудования и высокой стоимости технологических линий проведение экспериментальных исследований реального процесса переработки полимеров, даже осуществленных с применением современных методов экстремального планирования, превращается в дорогостоящую и продолжительную работу.

Поэтому целесообразно изучать особенность каждого конкретного процесса, рассматривая вначале его теоретическое описание, т. е. его математическую модель.

При таком подходе в каждом конкретном случае этапу физического эксперимента (будь то создание несложной установки, конструирование технологической линии или опробование нового технологического режима) всегда предшествует этап теоретического эксперимента. На этом этапе нет необходимости прибегать к реальным экспериментам, вместо этого исследуют количественные характеристики процесса, полученные расчетным методом.

По мере развития теории процессов переработки полимеров было установлено, что для правильного определения основных параметров технологического процесса большое значение имеют сведения о деформационных характеристиках расплава полимера, полученные в широком интервале температур и скоростей деформации. Зависимости такого рода получают экспериментально при реологических исследованиях полимеров.

**Реология полимеров** – сравнительно молодая область физики полимеров, возникшая в 20-х гг. XX в., в настоящее время превратилась в самостоятельную науку. В СССР фундаментальные исследования в области реологии полимеров были выполнены *Г. В. Виноградовым*.

В результате многочисленных исследований установлено, что основная особенность расплавов полимеров и эластомеров заключается в существовании аномалии вязкости (псевдопластичности), связанной со специфическими особенностями течения расплавов, состоящих из длинных полимерных молекул.

В отличие от обычных вязких жидкостей, деформационные свойства которых можно охарактеризовать одной физической константой – ньютоновской вязкостью, для характеристики вязкостных свойств расплавов полимеров приходится прибегать к многопараметрическим зависимостям. Это обстоятельство не только осложняет технику экспериментального определения вязкостных свойств расплавов, но и существенно усложняет математический аппарат, используемый в теории переработки.

Реология полимеров описана в первой главе лабораторного практикума.

Уникальные деформационные свойства полимеров, обуславливающие возможность их широкого применения, определяются длиной и подвижностью макромолекул. Работами школы академика *В. А. Каргина* показано, что механические и релаксационные свойства полимерных материалов в значительной мере зависят от характера надмолекулярных структур, формирующихся в процессе переработки. Поэтому во второй главе рассмотрены релаксационные процессы, в частности релаксация напряжений и ползучесть.

Приготовление композиции предполагает смешение всех ингредиентов специальным оборудованием. Теоретические представления о двух видах смешения (диспергирующих и недиспергирующих) представлены в третьей главе.

## Глава 1. РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Термин «реология» ввел в обиход в середине XX в. *Юджин Кук Бингам*, произведя его от греческого глагола *rheo*, что значит «течь».

Но первым реологом, имя которого известно историкам, был египтянин Аменемхет, живший около 1540 г. до н. э. Аменемхет изобрел водяные часы, но что гораздо важнее для нас, учитывал вязкость воды при различных температурах для повышения точности таких часов.

Первые серьезные результаты реология как наука получила в XVII в. Это законы Гука и Ньютона.

Новый толчок в развитии реология получила в XX в., что связано с развитием технологии переработки пластмасс.

Основные методы переработки пластмасс связаны с применением растворов и расплавов полимеров и их перемещением, т. е. течением.

Очень быстро было установлено, что все полимерные материалы в той или иной степени обладают как текучими, так и диссипативными свойствами, вследствие чего они являются или *вязкотекучими* (т. е. текучими телами, при деформации которых возможны диссипативные эффекты), или *упруго-вязкими* (т. е. вязкими средами, способными к проявлению эффектов, обусловленных их текучестью).

Реологические свойства полимеров значительно отличаются от реологии низкомолекулярных жидкостей, что и вызвано необходимостью появления отдельной дисциплины «Реология полимеров».

Известно несколько десятков методов переработки полимерных материалов, но около 90 % всех полимеров перерабатывается двумя методами: *экструзией* и *литьем под давлением*. В обоих случаях полимер переводят в вязкотекучее состояние, деформируют в этом состоянии и формируют изделия.

Реологическое поведение материалов определяют особенности выбора их переработки, особенности расчета конструктивных и технологических параметров оборудования и оснастки.

Вязкостные, высокоэластические и релаксационные свойства расплавов и растворов полимеров определяются, с одной стороны, их химическим строением, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением и, с другой стороны, технологическими параметрами переработки (температурой, напряжением и скоростью деформации, давлением и т. п.).

Основная задача реологии полимеров – определение зависимостей между напряжением и деформацией и их изменением, вызываемым различными факторами.

Основоположниками реологии полимеров можно считать двух крупнейших ученых XVII в. – *Р. Гука* и *И. Ньютона*, хотя ни тот, ни другой не имели понятия о полимерах.

Полимеры обладают двумя крайними по своему деформационному поведению свойствами: это идеально упругое тело, при деформации которого не происходит диссипации энергии, и ньютоновская жидкость, не способная запасать энергию деформации.

Идеальное (упругое) тело подчиняется закону Гука

$$\sigma = E\varepsilon,$$

где  $\sigma$  – растягивающее одноосное напряжение;  $E$  – модуль упругости, или модуль Юнга;  $\varepsilon$  – относительная деформация.

Если к идеальному твердому телу будет приложено касательное напряжение, то в этом случае используют модуль упругости сдвига (модуль сдвига)

$$\tau = \frac{F}{A} = G\gamma, \quad (1.1)$$

где  $\tau$  – приложенное напряжение сдвига;  $F$  – сила, действующая на тело;  $A$  – площадь, на которую действует сила;  $\gamma$  – деформация.

Модуль сдвига  $G$  однозначно связан с модулем упругости, хотя численно они не совпадают.

Ньютоновская жидкость подчиняется закону Ньютона

$$\tau = \mu \, du/dr = \mu \gamma, \quad (1.2)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига;  $\mu$  – вязкость жидкости;  $du/dr$  – скорость сдвига;  $\gamma$  – градиент скорости сдвига.

Основные характеристики упругого твердого тела могут быть определены следующим образом:

1) прямая пропорциональность между напряжением и деформацией;

2) мгновенное изменение формы тела при изменении напряжения.

Ньютоновская жидкость под действием даже малой силы будет перемещаться с постоянной скоростью до тех пор, пока действует эта сила. Кроме того, ньютоновская жидкость никогда не стремится вернуться к начальному состоянию после прекращения действия силы.

Модуль упругости, связывающий напряжение с деформацией в упругом твердом теле, и вязкость идеальной ньютоновской жидкости – физические характеристики материала.

В твердом теле деформация постоянна, в то время как в ньютоновской жидкости постоянна скорость деформации, а деформация сдвига может увеличиваться под действием напряжения сдвига неограниченно.

Все газы и жидкости с относительно низким молекулярным весом ведут себя как ньютоновские жидкости, по крайней мере в пределах достижимой точности эксперимента.

Они являются константами при данной температуре.

Идеальная спиральная пружина может рассматриваться как механическая модель упругого твердого тела.

Механическая модель идеальной ньютоновской жидкости – поршень, нормально движущийся в бесконечной емкости, наполненной вязкой ньютоновской жидкостью.

### 1.1. Простые вязкоупругие жидкости

Принято считать, что вязкоупругие жидкости обладают свойствами, характерными как для ньютоновской жидкости, так и для идеально упругого твердого тела.

Для того чтобы лучше понять физическую природу таких жидкостей, можно условно представить себе их состоящими из отдельных механических элементов, которые в совокупности моделируют действительное поведение жидкости при течении (хотя между поведением механических моделей и истинными физическими свойствами жидкостей наблюдается только отдаленное сходство). Чтобы упростить понимание

физической природы поведения материала при его деформации, вначале рекомендуется рассмотреть не сдвиг, а простое растяжение.

Для моделирования следует иметь три механических элемента (рис. 1.1):

1) **модель ньютоновской жидкости** – вязкий элемент, представляющий собой сосуд, заполненный ньютоновской жидкостью, в котором перемещается поршень под действием силы  $P$  (рис. 1.1, а). Если предположить, что система обладает идеальными свойствами, т. е. что влиянием турбулентности, силами тяжести и инерцией,

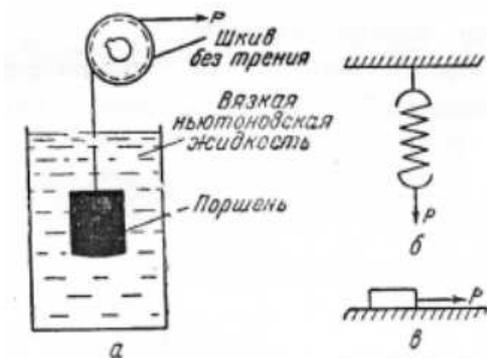


Рис. 1.1. Механические элементы, моделирующие реологическое поведение реальных материалов:  
 а – ньютоновский вязкий элемент;  
 б – упругая пружина;  
 в – тело Сен-Венана

а также концевыми эффектами можно пренебречь, то сила  $P$  приведет к возникновению в жидкости напряжения  $\tau$ , которое заставит жидкость деформироваться с постоянной скоростью сдвига.

Если  $P$  (а значит, и  $\tau$ ) увеличить в два раза, то скорость сдвига жидкости и скорость подъема поршня также увеличатся вдвое. Если мгновенно снять силу  $P$ , то поршень немедленно остановится и не будет стремиться вернуться в первоначальное положение. Таким образом, эта модель обладает основными чертами чисто ньютоновского поведения: линейной зависимостью между напряжением сдвига и скоростью сдвига согласно уравнению (1.1) и отсутствием «памяти» или какого-либо предпочтительного состояния системы;

2) **идеальная упругая пружина** моделирует упругое твердое тело (рис. 1.1, б). В этом случае инерционными силами также можно пренебречь. Под действием силы  $P$  пружина мгновенно удлиняется, причем величина растяжения согласно уравнению (1.1) прямо пропорциональна  $P$ . Как только напряжение снимается, пружина мгновенно возвращается в свое первоначальное положение, демонстрируя тем самым прекрасную «память» о своей предпочтительной конфигурации.

3) **тело Сен-Венана** (рис. 1.1, в), которое может быть представлено элементом, лежащим на плоскости, моделирует некоторые особые свойства жидкости. При этом полагают, что элемент не обладает инерцией, а статический и кинетический коэффициенты трения равны. Заметим, что тело не начнет двигаться до тех пор, пока величина напряжения не превысит некоторого «предельного» значения. Вместе с тем рассматриваемое тело может двигаться с любой скоростью, когда приложенное усилие достигнет величины, соответствующей предельному напряжению, или превысит ее.

Основываясь на этих трех механических элементах, можно рассмотреть поведение нескольких типов более сложных жидкостей.

**Тело Максвелла.** Модель тела Максвелла состоит из идеальной пружины и вязкого элемента, соединенных последовательно (рис. 1.2, а, б). Как только к такой

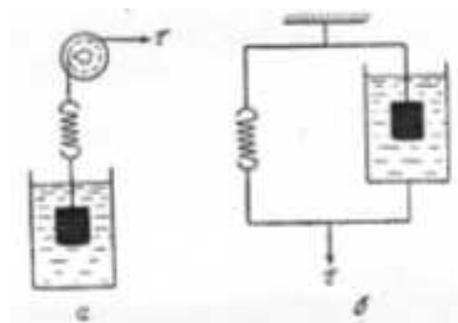


Рис. 1.2. Реологические модели тел Максвелла и Фойгта (Кельвина):  
а – тело Максвелла;  
б – тело Фойгта (Кельвина)

модели прикладывают напряжение  $\tau$ , пружина мгновенно растягивается; под действием того же напряжения  $\tau$  поршень начинает двигаться в жидкости с постоянной скоростью и движется до тех пор, пока величина  $\tau$  поддерживается постоянной. Следовательно, общая деформация будет равна сумме деформации пружины и деформации, обусловленной перемещением поршня. Отсюда общая скорость деформации равна

$$\frac{d\gamma_{\text{общ}}}{dt} = \frac{d\gamma_1}{dt} + \frac{d\gamma_2}{dt}, \quad (1.3)$$

где  $\gamma_1$  – деформация пружины;  $\gamma_2$  – деформация поршня.

Поскольку модуль сдвига пружины  $G$  и ньютоновская вязкость  $\mu$  являются константами, при подстановке их значений в уравнение (1.3) получаем выражение

$$\frac{d\gamma_{\text{общ}}}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\mu}. \quad (1.4)$$

При постоянной деформации величина  $\frac{d\gamma_{\text{общ}}}{dt}$  становится равной нулю. Преобразовывая уравнение (1.4), получаем

$$\frac{d\tau}{\tau} = -\frac{G}{\mu} dt,$$

или после интегрирования

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{Gt}{\mu}},$$

где  $\tau_0$  – напряжение, которое существовало в момент приложения деформации. Таким образом, напряжение  $\tau$  уменьшается до  $1/e$  (примерно до 37 % первоначальной величины) за время, при котором  $\frac{Gt}{\mu} = 1$  или  $t_{\text{релакс}} = \frac{\mu}{G}$ .

Величина  $\mu/G$  имеет размерность времени и называется «временем релаксации» материала. Эта величина представляет один из важнейших результатов количественного рассмотрения поведения тела Максвелла.

Если вместо режима постоянной деформации рассмотреть режим постоянного, приложенного к телу Максвелла напряжения  $\tau$ , то величина  $d\tau/dt$  в уравнении (1.4) обратится в нуль. Тогда получим выражение

$$\frac{d\gamma}{d} = \frac{1}{\mu} \tau_4,$$

которое идентично уравнению (1.2) для ньютоновской жидкости. Это объясняется тем, что пружина в момент приложения напряжения

немедленно удлиняется до своей конечной длины. После этого движение всей системы зависит только от поведения вязкого элемента. Если к телу Максвелла приложена знакопеременная нагрузка, то при достаточно высокой частоте изменения напряжений поршень практически не будет перемещаться и тело в целом проявит только упругие свойства, т. е. превратится в идеально упругое тело.

Интересно поведение максвелловского тела при полном снятии напряжения: пружина мгновенно сокращается до своей первоначальной длины, а поршень останавливается. В результате тело в целом остается деформированным на величину, равную перемещению поршня вязкого элемента.

**Тело Фойгта, или Кельвина.** Это тело можно представить состоящим из пружины и вязкого элемента, соединенных не последовательно, как в теле Максвелла, а параллельно (рис. 1.2, а, б). Под действием приложенного постоянного напряжения тело начинает быстро деформироваться, так как вначале пружина растянута незначительно, ее реакция относительно мала и большая часть напряжения приходится на вязкий элемент. С течением времени скорость деформации уменьшается и достигает нулевого значения, когда приложенное напряжение уравнивается напряжением, действующим в пружине. Если тело Максвелла по своим свойствам приближается к жидкости, так как под действием постоянного напряжения его деформация неограниченно увеличивается, то тело Фойгта (Кельвина) ведет себя подобно твердому телу, так как его деформации остаются конечными. Единственное отличие модели Фойгта от модели идеально упругого твердого тела состоит в том, что для осуществления деформации первого требуется конечное время. При снятии напряжения тело Фойгта полностью (хотя и замедленно) возвращается к своей первоначальной конфигурации.

**Бингамовская жидкость** (модель Бингама) – жидкость, имеющая начальный предел текучести  $\tau$ , ниже которого она не течет, и имеет свойства твердого тела. Изменение ее вязкости подчиняется закону Ньютона при  $\tau > \tau_0$ . Это уравнение называют уравнением Шведова – Бингама. Модель разработана Юджином Бингамом. Один из примеров бингамовской жидкости – масляная краска.

## 1.2. Течение реальных материалов

Все полимерные материалы в той или иной мере обладают как упругими, так и диссипативными свойствами, вследствие чего они являются или вязкоупругими (т. е. упругими телами, при деформации которых возможны диссипативные эффекты), или упруго-вязкими (т. е. вязкими средами, способными к проявлению эффектов, обусловленных их упругостью). Реология полимеров в значительной мере основывается на представлениях линейной теории вязкоупругости, описывающей деформационное поведение материалов обоих типов.

Реологические свойства определяют поведение материала при деформировании в твердом и жидком агрегатных состояниях, особенно при выборе методов переработки, расчета конструктивных и технологических параметров машин и интенсификации различных процессов формования изделий.

Эти свойства подразделяют на следующие:

- *вязкостные*;
- *релаксационные*, определяющие процессы релаксации касательных и нормальных напряжений, высокоэластической деформации, ориентации макромолекулярных цепей и так далее; определяющие механизмы и процессы вязкого течения и саму возможность придания полимеру требуемой формы.

Эти реологические свойства проявляются, как правило, комплексно, при различных типах деформирования, возникающих в процессах переработки полимерных материалов.

Вязкостные, высокоэластические и релаксационные свойства расплавов и растворов полимеров определяются их химическим строением, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением (ММР). В значительной степени они зависят также от температуры, напряжения, скорости деформации и давления, т. е. широкого набора технологических параметров переработки.

Исследуя течение реальных материалов, исходят из условия, что изучаемый режим течения – стационарный, т. е. все параметры (в первую очередь температура, давление и скорость течения) постоянны. Установившееся течение позволяет сравнительно просто проанализировать выявленные закономерности.

**Кривые течения** – это графическая зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига, которые могут быть представлены

в арифметических и логарифмических координатах (рис. 1.3, 1.4). В технологических расчетах в первую очередь обычно используют логарифмические координаты, потому что псевдопластичные неньютоновские жидкости, которые наиболее важны в производстве изображают в этом случае прямой линией в широком диапазоне скоростей сдвига.

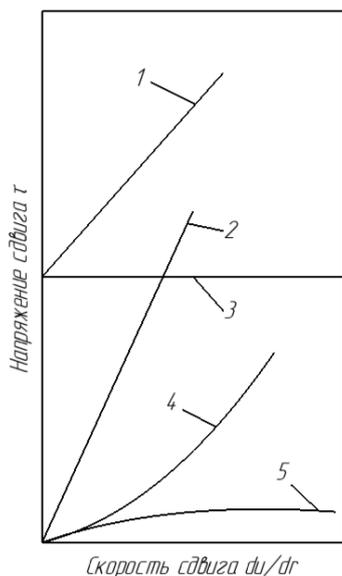


Рис. 1.3. Кривые течения в арифметических координатах:

- 1 – тело Бингама;
- 2 – ньютоновская жидкость;
- 3 – тело Сен-Венана;
- 4 – дилатантная система;
- 5 – псевдопластичное тело

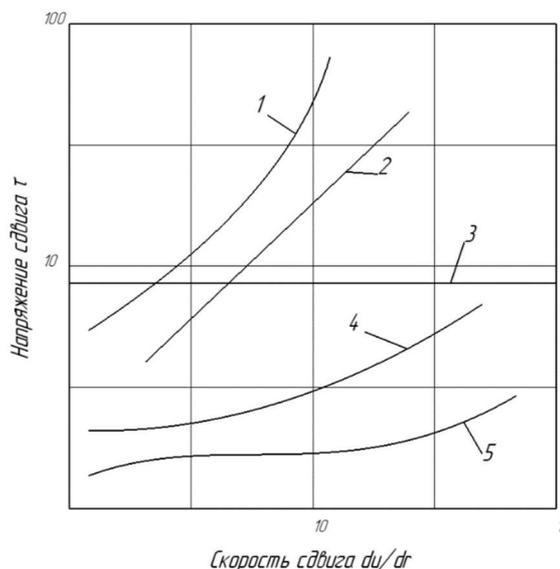


Рис. 1.4. Кривые течения в логарифмических координатах:

- 1 – дилатантная система;
- 2 – ньютоновская жидкость (тангенс угла наклона = 1,00);
- 3 – тело Сен-Венана (тангенс угла наклона = 0);
- 4 – тело Бингама;
- 5 – псевдопластичное тело

Кроме того, степень отклонения от ньютоновского поведения может быть оценена количественно по кривой зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига в логарифмических координатах (см. рис. 1.4). Логарифмируя уравнение, описывающее ньютоновское поведение жидкости, получаем

$$\tau = \mu_F du/cw,$$

$$\lg \tau = \lg \left( \mu_F \frac{du}{dr} \right).$$

Поскольку логарифм произведения равен сумме логарифмов, то можно написать

$$\lg \tau = \lg \frac{du}{dr} + \lg \mu_F.$$

Уравнение прямой линии вида

$$y = nx + b \quad (1.5)$$

идентично уравнению, в котором

$$y = \lg \tau, \quad x = \lg du/dr,$$

$$n = 1, \quad b = \lg \mu_F.$$

Таким образом, зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига ньютоновской жидкости в логарифмических координатах представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен единице (тангенс угла наклона =  $n$ ). Степень отклонения от ньютоновского поведения можно оценить величиной, на которую отличается от единицы тангенс угла наклона кривой течения данной неньютоновской жидкости в логарифмических координатах. Для неньютоновских псевдопластичных и бингамовых тел значение тангенса угла наклона у кривых течения должно находиться в пределах от нуля (для жидкости, обладающей свойствами сен-венановского тела) до единицы; тангенс угла наклона кривых течения дилатантных тел может изменяться от единицы до бесконечности. Поскольку по тангенсу угла наклона кривых течения в логарифмических координатах можно количественно оценить характер жидкости и степень неньютоновского поведения, тангенс угла наклона получил название *индекса течения* жидкости и может рассматриваться как ее физическая характеристика.

**Дилатантные жидкости** (дилатантные материалы) – это такие материалы, у которых вязкость возрастает при увеличении скорости деформации сдвига. Такие жидкости представляют собой вид неньютоновских жидкостей.

Дилатантный эффект наблюдается в тех материалах, у которых плотно расположенные частички перемешаны с жидкостью, заполняющей пространство между частичками. При низких скоростях сдвига слоев материала друг относительно друга жидкость действует как смазка и дилатантный материал способен легко перетекать. При высоких скоростях жидкость не успевает заполнять свободные пространства, образующиеся между движущимися частичками, и поэтому трение между частичками сильно возрастает, что приводит к увеличению вязкости. Такой эффект можно легко наблюдать в смеси кукурузного крахмала и воды, которая ведет себя парадоксальным образом, когда по ее поверхности наносят удар или в нее что-либо бросают. Песок, полностью промоченный водой, также ведет себя как дилатантный материал.

По этой причине во время прогулки по пляжу после дождя можно наблюдать сухой песок в тех местах, куда наступала нога (под смоченным слоем песка имеется область сухого песка, вследствие того что капли дождя, ударяясь об уже влажный песок, не могут проникнуть вглубь из-за дилатантных свойств мокрого песка). По тем же причинам следы быстро бегущего человека на мокром песке намного слабее, чем на сухом; конечно, в этом случае проявление эффекта сильно зависит от веса бегущего.

При измерении вязкостей псевдопластичных тел в очень широком интервале напряжений сдвига ( $10^{-3} - 10^6$  Па) было установлено, что кривые течения имеют вид *S*-образных кривых. При достаточно малых и больших напряжениях сдвига на этих кривых соблюдается закон Ньютона, т. е. вязкость на этих участках остается постоянной. Вязкость при малых напряжениях сдвига называют *наибольшей ньютоновской*, а при больших – *наименьшей ньютоновской вязкостью*. На среднем участке кривой вязкость зависит от напряжения сдвига (скорости сдвига), т. е. она не константа, и поэтому вводится понятие *эффективной вязкости*. При вычислении эффективной вязкости напряжение сдвига делят на соответствующее ему значение скорости сдвига.

Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для систем, кривые течения которых изображены на рис. 1.4, представлены на рис. 1.5.

В настоящее время не существует полной теории аномалии вязкости, что затрудняет разработку общей математической модели реальных систем. Считают, что причина неньютоновского поведения расплавов и растворов полимеров зависит в первую очередь от несимметричности формы (бóльшая длина по сравнению с поперечными размерами) молекул. Поэтому конец молекулы, расположенный ближе к оси трубы, движется быстрее по сравнению с другим ее концом, находящимся ближе к стенке.

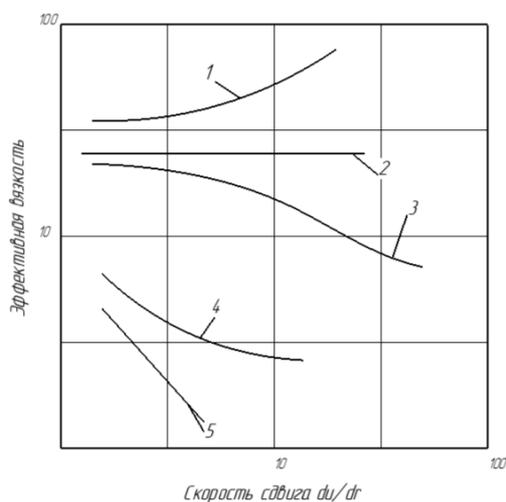


Рис. 1.5. Эффективная вязкость как функция скорости сдвига для систем, кривые течения которых изображены на рис. 1.4

В результате происходит ориентация молекул в направлении течения. Эта ориентация тем больше, чем выше скорость, а следовательно, и градиент скорости в потоке. Высокая степень ориентации достигается в том случае, если ее скорость становится достаточной для подавления дезориентирующего влияния теплового движения.

Огромное количество экспериментальных данных позволило создать целый ряд эмпирических формул, описывающих с достаточно высокой точностью течение неньютоновских жидкостей. Как известно, эмпирические формулы не имеют строгого физического обоснования, но нашли реальное применение при решении различных гидродинамических задач для расчета технологического оборудования и режимов переработки полимеров.

Принято считать, что для практических расчетов нужна математическая модель, с достаточной точностью описывающая кривую течения в диапазоне не менее четырех десятичных порядков.

Наиболее широкое распространение для описания неньютоновских жидкостей получила формула, предложенная *Оствальдом* и *де Вилем*,

$$\tau = m\dot{\gamma}^n,$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига;  $m$  – мера консистенции жидкости;  $\dot{\gamma}$  – эффективная скорость сдвига; степень неньютоновского поведения полимера.

Это выражение получило название *степенного закона течения*, или *закона Оствальда – де Вилея*.

В логарифмических координатах это уравнение имеет вид

$$\lg \tau = n \lg \dot{\gamma} + \lg m.$$

Уравнение (1.5) представляет собой уравнение прямой, тангенс угла наклона которой численно равен  $n$

$$n = \frac{\Delta \lg \tau}{\Delta \lg \dot{\gamma}}.$$

Этот показатель носит название *индекса течения*. Коэффициент  $m$  может быть определен графически исходя из условия

$$\lg m = \lg \tau \text{ при } \lg \dot{\gamma} = 0.$$

Коэффициент  $m$  для ньютоновской жидкости имеет смысл вязкости, а для неньютоновской не имеет четкого физического смысла, но близок к понятию вязкости.

### 1.3. Механизм течения полимеров

Согласно теории Я. И. Френкеля и Г. Эйринга, течение жидкости осуществляется перескоком отдельных молекул в соседнее положение, если оно свободно. Перескоки эти происходят всегда и в отсутствие течения просто под действием флуктуации тепловой энергии, когда на жидкость действует некоторое напряжение  $\tau$ , как это показано на рис. 1.6.

Наличие напряжения делает более вероятными перескоки молекул в направлении действующего напряжения. Под действием флуктуаций тепловой энергии молекула 1 (см. рис. 1.6) колеблется возле положения равновесия, причем число колебаний до перескока может быть велико. В некоторый момент времени происходит перескок молекулы 1 из положения 1 в положение 2, и перескок этот соответствует моменту, когда молекула накопила запас энергии, достаточный для преодоления взаимодействия с соседями.

Любой запас энергии недостаточен для перескока, если соседние с молекулой места заняты другими молекулами. Другими словами, для перескока молекулы необходимо наличие «дырки» по соседству с «горячей» молекулой. После перескока место 1 оказывается вакантным. Молекулы перемещаются в направлении напряжения  $\tau$ , «дырки» – в обратном. Особенность течения в полимерах состоит в том, что в них длинные гибкие макромолекулы не могут перемещаться как единое целое. Деформация вязкого течения осуществляется путем последовательного перемещения сегментов макромолекул. Это значит, что макромолекула, являющаяся совокупностью сегментов 3 – 8 (см. рис. 1.6), при наличии «дырки» в положении 2 может деформироваться так, что сегмент 3 перейдет в положение 2. Далее при наличии «дырок» по соседству с сегментами 7 или 8 произойдет их перемещение, на освободившееся место перейдут сегменты 5 или 6 и так далее, что приведет к смещению (вязкому

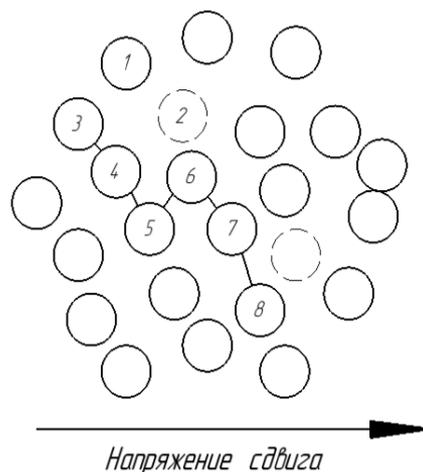


Рис. 1.6. Схема, поясняющая механизм течения низкомолекулярной и высокомолекулярной жидкости под действием напряжения сдвига  $\tau$

течению) всей макромолекулы. Сегмент макромолекулы тем легче перейдет в соседнее положение, чем больше запас тепловой энергии в системе, т. е. чем выше температура и чем слабее он связан с соседями как в своей макромолекуле, так и с сегментами соседних макромолекул. Вероятность перескока сегмента можно рассчитать из выражения

$$W_{3 \rightarrow 2} = \nu_0 e^{\frac{u}{RT}},$$

где  $\nu_0$  – собственная частота колебаний сегмента возле положения равновесия;  $u$  – энергия связи одного моля сегмента с соседями;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

В полярном полимере  $u$  велико и вероятность перескока мала. Чем меньше вероятность перескока сегмента, тем больше вязкость полимеров. Многочисленные опыты показали, что сегменты перестают совершать тепловое перемещение тогда, когда общий объем всех «дырок» (свободный объем) в полимере равен или меньше 2,5 процента от общего объема полимера. Когда свободный объем достигает этой величины, полимер переходит в стеклообразное состояние – всякое течение прекращается. Перемещение сегментов приводит не только к перемещению макромолекул, но и к их деформации. Молекулярные клубки постепенно вытягиваются и достигают определенной анизотричности, или степени вытянутости, которая постоянна для данной скорости деформации и температуры и определяет величину эластической деформации текущего полимера. Если снимем напряжение, деформация клубков исчезнет, что внешне выразится в упругом сокращении расплава, при этом вязкая деформация сохранится.

#### 1.4. Зависимость вязкости от температуры и молекулярной массы

Идея о том, что текучесть жидкостей обусловлена наличием в них свободного объема, была впервые высказана *А. И. Бачинским*, который предложил простую формулу

$$\mu^{-1} \sim (V - V_0) = V_7,$$

где  $\mu^{-1}$  – текучесть;  $V$  – удельный объем жидкости;  $V_0$  – удельный объем, занятый молекулами вещества;  $V_7$  – свободный объем.

Формула Бачинского качественно правильно описывает температурную зависимость вязкости и имеет глубокий физический смысл. Однако для многих систем, в особенности это относится к полимерам,

в текучем состоянии формула Бачинского оказывается не более чем грубым приближением.

Теория свободного объема в современном понимании основывается на исследованиях А. Дулитла. Он установил, что зависимость вязкости от свободного объема выражается следующим уравнением:

$$\mu = B_{\text{exp}} \left( A \frac{V_0}{V_7} \right), \quad (1.6)$$

где  $\mu$  – вязкость расплава;  $V_0$  – занятый объем;  $V_7$  – свободный объем;  $A, B$  – константы.

Для нахождения свободного объема при различных температурах можно использовать температурную зависимость, предложенную М. Вильямсом, Р. Ф. Лэнделом и Дж. Ферри,

$$V = V_{7g} [1 + \alpha_0 (T - T_g)], \quad (1.7)$$

где  $V_{7g}$  – свободный объем при температуре стеклования;  $\alpha_0$  – коэффициент термического расширения свободного объема.

Предположим, что удельный объем жидкости изменяется с температурой линейно

$$V = V_g [1 + \alpha_{\text{ж}} (T - T_g)], \quad (1.8)$$

где  $V_g$  – удельный объем жидкости при температуре стеклования;  $\alpha_{\text{ж}}$  – коэффициент термического расширения жидкости.

Подставляя в формулу (1.6) уравнения (1.7) и (1.8), получаем формулу, называемую формулой Вильямса – Лендела – Ферри (сокращенно формула ВЛФ)

$$\lg \left( \frac{\mu}{\mu_g} \right) = \frac{C_{1g}(T - T_g)}{C_{2g}(T - T_g)},$$

где  $\mu$  – вязкость при температуре  $T$ ;  $\mu_g$  – вязкость при температуре стеклования;  $C_{1g}, C_{2g}$  – константы.

Формула ВЛФ хорошо выполняется в интервале температур от температуры стеклования до  $T_{\text{ст}} + 60^\circ$ .

Другой подход к температурной зависимости связан с теорией абсолютных скоростей реакции, основные представления которой Г. Эйринг перенес на диффузионные процессы и течение жидкостей. В этой теории нахождение температурной зависимости вязкости сводится к определению числа возможных переходов молекулярно-кинетических единиц через потенциальный барьер при различных температурах.

Общие методы теории абсолютных скоростей реакции приводят к следующему выражению для вязкости жидкости:

$$\mu = \left[ \frac{hN}{V} \exp\left(\frac{-\Delta S}{R}\right) \right] \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (1.9)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $N$  – число Авогадро;  $V$  – мольный объем;  $\Delta S$  и  $\Delta H$  – соответственно энтропия и теплота активации процесса вязкого течения;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

Считая, что мольный объем изменяется с температурой слабо, а  $\Delta S$  не зависит от температуры, уравнение (1.9) можно записать в виде

$$\mu = B_{\text{exp}} \left( \frac{E}{RT} \right), \quad (1.10)$$

где  $B_{\text{exp}}$  – постоянная;  $E$  – энергия активации вязкого течения.

Обычно уравнение (1.10) называют формулой Аррениуса – Френкеля – Эйринга (сокращенно формулой АФЭ).

Если уравнение ВЛФ хорошо описывает вязкостные свойства в области температур, близких к температуре стеклования, то при повышении температуры более точным оказывается уравнение АФЭ, учитывающее активационный характер процесса течения.

В табл. 1 приведены значения энергии активации для ряда полимеров.

*Таблица 1*

### **Величины энергии активации вязкого течения**

Полимер	$E$ , кДж/моль
Полиэтилен низкого давления	30
Полиэтилен высокого давления	46 – 53
Полистирол	92 – 96
Поливинилхлорид	146
Ацетат целлюлозы	292

Энергия химической связи С – С составляет 250 – 334 Дж/моль. Это значит, что при переработке расплава полиэтилена будет наблюдаться в основном течение без термодеструкции, а при переработке ацетата целлюлозы течение и термодеструкция будут протекать с примерно равными скоростями. Отсюда вывод: ацетат целлюлозы нельзя перерабатывать, например, в волокна из расплава, переработку полимера ведут исключительно из раствора во избежание термодеструкции.

Вязкость определяется совокупными затратами на перемещение всех сегментов макромолекулы и поэтому зависит от их числа, т. е. молекулярной массы. В области малых молекулярных масс вязкость пропорциональна молекулярной массе

$$\mu \sim KM,$$

где  $K$  – константа пропорциональности.

Когда молекулярная масса возрастает настолько, что макромолекула приобретает значительную гибкость, возникают зацепления и захлесты длинных цепных молекул. Начиная с некоторого значения  $M_w$  вязкость далее растет не только потому, что молекулы становятся длиннее, но и потому, что число зацеплений или подвижных узлов, приходящихся на одну молекулу, становится все больше. Это определяет более сильную зависимость вязкости от  $M_w$

$$\mu \sim K_1 M^{3,4},$$

где  $K$  и  $K_1$  – постоянные давления от плотности полимера и параметров, характеризующие молекулярный статический клубок.

Зависимость вязкости от молекулярной массы представлена на рис. 1.7.

Экспериментально установлено, что  $M_{кр}$  примерно в 10 раз больше кинетического сегмента и составляет, например, для полиэтилена 4000, для полистирола 22 500.

Приведенные зависимости лучше выполняются для средневесовой молекулярной массы по сравнению со среднечисловой и особенно средневязкостной молекулярными массами.

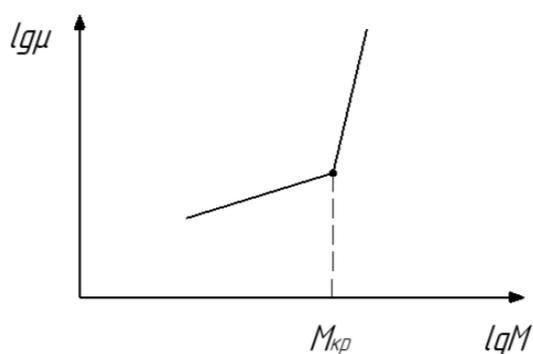


Рис. 1.7. Зависимость вязкости полимеров от молекулярной массы

### 1.5. Необычные эффекты при течении полимеров

**Эффект Вайсенберга.** В 1928 г. Карл Вайссенберг наблюдал при течении полимеров и их растворов наряду с тангенциальными напряжениями возникновение нормальных напряжений. В текущем потоке на статистические клубки макромолекул действует пара сил, связанных с градиентом скорости течения, в результате чего клубок вытягивается и принимает форму эллипсоида вращения. Клубки макромолекул в потоке

ориентируются и сжимаются, принимают несвойственную им вытянутую форму и стремятся изменить ее.

Это их стремление проявляется как сила, действующая перпендикулярно на стенки канала, по которому течет полимер. Эта сила получила название *нормальных напряжений при течении полимеров*. Результаты наблюдений нормальных напряжений особенно наглядно изложены в работах Вайсенберга, вследствие чего видимые проявления этих напряжений называют *эффектом Вайсенберга*.

Ниже приведены примеры проявления нормальных напряжений:

- при вращении вертикального вала, погруженного одним концом в жидкость, последняя стремится подняться по поверхности вала, тогда как чисто ньютоновская жидкость отбрасывалась бы (под действием центробежной силы) от вала тем дальше, чем больше скорость вращения вала;

- при вращении вертикальной открытой с обеих сторон трубки жидкость будет «прокачиваться» вверх по трубке и переливаться через ее верхний край;

- расплав собирается между двумя пластинами, одна из которых вращается.

Практическое использование эффекта Вайсенберга было предложено Дж. Максвеллом и М. Скалора. При сдвиговых деформациях полимера, расположенного между двумя параллельными пластинами, возникает сила, которая стремится раздвинуть пластины. Если в центре одной из пластин сделать отверстие, то возникающая сила окажется достаточной, чтобы полимер смог выдавиться из отверстия. В 1959 г. Максвелл и Скалор сконструировали *экструдер*, работающий на этом принципе. Главная часть экструдера – камера, в которую помещен вращающийся диск. Полимер подвергается сдвигу между вращающимся диском и стенкой камеры. При действии нормальных сил полимер выдавливается через отверстие, расположенное в центре камеры. Такой экструдер особенно перспективен при его использовании для переработки термочувствительных полимеров.

**Баррус-эффект** (эластичное восстановление струи). Экспериментально установлено, что при истечении расплава полимера из насадок с любым профилем поперечного сечения наблюдается увеличение поперечного сечения струи по сравнению с внутренними размерами насадки. Разбухание струи наблюдается при получении прутков, труб,

профилей методом экструзии. Увеличивается толщина пленок, получаемых методом каландрования. Все эти явления получили название *баррус-эффекта*. Количественной мерой эластичного восстановления струи служит безразмерный параметр  $e$

$$e = d_c/d_k,$$

где  $d_c$  – наружный диаметр струи полимера после окончания процесса релаксации деформации;  $d_k$  – внутренний диаметр канала, по которому течет полимер.

С увеличением скорости течения величина эластичного восстановления струи во всех случаях возрастает.

Практическое значение разбухания состоит в том, что размеры изделий, получаемых методами экструзии или каландрования, оказываются больше, чем размеры калибрующего зазора. Поэтому, чтобы получить изделие желаемого размера, необходимо уменьшить размеры калибрующего зазора или увеличить вытяжку. Уменьшение калибрующего зазора может повлиять на производительность машины, а увеличение вытяжки может вызвать нежелательную ориентацию молекул в изделии. В 1960 г. Метцнер показали, что добиться уменьшения разбухания струи можно с помощью конического входа в калибрующий зазор.

**Эффект входа.** При входе жидкости в канал меньшего размера происходит трансформация профиля скоростей. Для ньютоновских жидкостей длина участка формирования установившегося течения составляет примерно

$$L_{уст} = (0,05 \div 0,16) ReD,$$

где  $Re$  – критерий Рейнольдса;  $D$  – диаметр канала.

Следует ожидать, что для полимеров, у которых критерий Рейнольдса примерно равен единице, участок формирования потока составит примерно  $0,1D$ , однако экспериментальные данные дают величину на два десятичных порядка больше. Кроме того, длина участка формирования потока зависит от температуры и градиента скорости потока.

Можно выделить несколько причин, вызывающих такое резкое падение давления:

- ограничение области деформации текущей жидкости тонким кольцевым слоем, в котором градиент скорости во много раз превышает значение градиента скорости на участке установившегося течения;
- способность полимера к одновременному развитию пластической и высокоэластической деформации;

– деформация растяжения, возникающая на участке входа вследствие перестройки профиля скоростей, требует дополнительной затраты энергии.

Значительные потери давления на входе в канал необходимо учитывать при проектировании оснастки, в первую очередь экструзионных головок. На практике это сводится к тому, что вместо фактической длины канала в расчетные формулы вводят фиктивную длину канала, чтобы считать течение установившимся по всей длине канала.

**Эластичная турбулентность (неустойчивое течение полимеров).** Наблюдая за истечением полимера из насадки любого профиля, можно заметить, что при некоторой «критической» скорости сдвига ровная форма струи экструдированного расплава полимера нарушается. Начинается неустойчивое течение.

Неустойчивое течение проявляется с различной интенсивностью. Выделяют четыре степени (стадии) неустойчивого течения:

1) поверхность экструдата становится матовой, микрошероховатой, напоминающей акулюю кожу или апельсиновую кожуру;

2) появляются мелкие периодические искажения на поверхности типа винтовой линии, елочки, бамбука;

3) становятся видны крупномасштабные искажения, при которых вся струя принимает форму винта или спирали, истечение струи сопровождается ее вращением;

4) на поверхности появляются крупномасштабные нерегулярные дефекты, поверхность струи становится рваной, иногда даже распадается на отдельные куски, слышатся хлопки.

В настоящее время принято считать, что неустойчивое течение возникает вследствие развития в потоке больших эластических деформаций. При этом различают два основных механизма возникновения неустойчивого течения:

а) *пульсации на входе*, возникающие за счет кольцевых вихрей и циркуляционного течения в мертвых зонах (зонах застоя) потока при входе в канал из резервуара. При определенных режимах течения в области вихрей возникают сильные пульсации, которые приводят к разрывам центральной струи с последующим ее восстановлением. Чередующийся колебательный режим течения внешне проявляется от шероховатости поверхности до разрыва струи;

б) *ориентация пристенных слоев расплава*, вызывающая частичную кристаллизацию или механическое стеклование полимера и приводящая к возникновению периодического проскальзывания. В этом случае струя не разрывается, а пульсирует, на поверхности струи появляются периодические искажения.

Неустойчивое течение за счет пульсаций на входе наблюдается у полиэтилена высокого давления, у политетрафторэтилена, у сополимера этилена с винилацетатом. За счет ориентации пристенных слоев неустойчивое течение наблюдается у полиэтилена низкого давления, полиамида-66, полиформальдегида, сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, хлоропренового каучука.

Появление поверхностных дефектов на поверхности экструдата препятствует повышению производительности оборудования. Поэтому важно отодвинуть момент достижения критической точки скорости сдвига. Это можно сделать, например, установкой конического диффузора на входе в канал для устранения мертвых зон, повышением температуры расплава, уменьшением напряжений сдвига и др.

### **1.6. Методы изучения реологических свойств**

Наибольшее распространение получили три метода измерения вязкости:

- капиллярный;
- вибрационный;
- ротационный.

Чаще всего используют метод капиллярной вискозиметрии, в котором вязкость определяют исходя из скорости течения жидкости в капилляре.

В вибрационном методе измерения вязкости – по сопротивлению колебательному движению тела в среде или по интенсивности поглощения колебаний (что применяется намного реже).

В ротационном – исходя из изменения крутящего момента при известной угловой скорости.

В лабораторной практике также широко применяются еще три метода вискозиметрии:

- метод падающего шарика;
- пенетрационный (проникающий) метод;
- пластометрии.

При использовании метода падающего шарика вязкость определяют по скорости равномерного падения шарика в вязкой среде, при этом используют формулу Стокса.

Методы пенетрации и пластометрии используют для исследования сред с большой вязкостью: в первом случае в среду вдавливают твердое тело и по скорости его движения или по величине приложенного усилия судят о величине вязкости. В случае пластометрии исследуют либо сдвиговое течение жидкости между смещающимися друг относительно друга плоскопараллельными пластинками, либо, что менее точно, растекание вещества при сдавливании этих пластинок.

Растворы полимеров имеют значительную вязкость по сравнению с исходным растворителем. Поэтому полимеры используют для загущения различных растворов, например масел или моющих средств. Этот эффект значительного увеличения вязкости раствора можно использовать для определения молекулярной массы растворенного полимера.

Поскольку молекулы полимера имеют большую молекулярную массу и разветвленное строение, то двигаться они будут очень медленно или, по крайней мере, гораздо медленнее, чем маленькие молекулы растворителя. Однако молекулы полимера также заставляют молекулы растворителя течь медленно. Поскольку молекулы полимера имеют значительно больший размер и сложное строение по сравнению с молекулами растворителя, то при течении раствора эти молекулы создают «пробку» из-за своих размеров и сил межмолекулярного притяжения. Это значительно замедляет молекулы растворителя, в результате чего они начинают двигаться с такой же скоростью, как и молекулы полимера. Это увеличение вязкости позволяет измерить молекулярную массу полимера, так как чем больше молекулярная масса, тем больше становится вязкость раствора. Обладая большим размером, полимер может блокировать движения большего числа молекул растворителя. Кроме того, чем больше молекула полимера, тем сильнее вторичные взаимодействия. Чем больше молекулярная масса, тем сильнее молекулы растворителя будут притягиваться к полимеру. Это усиливает замедление молекул растворителя. Для большинства полимеров существует вполне определенное соотношение между молекулярной массой и вязкостью. Поэтому по измеренному значению вязкости можно определить молекулярную массу.

### *Классификация вискозиметров*

Все вискозиметры можно разделить на две категории:

- 1) цифровые электронные вискозиметры;
- 2) капиллярные вискозиметры Уббелодде и Канон-Фенске.

Вискозиметры имеют пять основных принципов действия и, соответственно, по конструкции делятся на пять типов:

- 1) капиллярные;
- 2) с падающим шариком (вискозиметр Гепплера);
- 3) ротационные;
- 4) вибрационные;
- 5) ультразвуковые.

Каждый тип обладает некоторыми отличительными чертами, и поэтому их подбирают в зависимости от среды, которая будет преимущественно измеряться.

Принципы действия электронных вискозиметров:

1) **автоматические капиллярные вискозиметры** (рис. 1.8). Принцип действия таких вискозиметров основывается на законе Пуазейля, который применим при ламинарном течении в капиллярах прибора, при создаваемом прибором перепаде давления;

2) **вискозиметры с падающим шариком (вискозиметры Гепплера)** (рис. 1.9). Трубку прибора заполняют исследуемой жидкостью и по ней пускают шарик заданной массы и объема. Под действием силы тяжести и потоков в замкнутой трубке шарик опускается вниз по трубке;

3) **вискозиметры с надавливающим шариком (вискозиметры Гепплера)**. При работе образцы помещают на предметный столик прибора, и насадка, расположенная на приборе, начинает вдавливаться в образец;



*Рис. 1.8. Автоматический капиллярный вискозиметр*



*Рис. 1.9. Вискозиметр Гепплера*



Рис. 1.10. Ротационный вискозиметр

4) **ротационные вискозиметры** (рис. 1.10). Метод измерения прибора заключается в измерении крутящего момента образца при круговом сдвиговом течении между коаксиально расположенными цилиндрами. Одно из тел на протяжении всего опыта остается неподвижным.

Другое тело, называемое *ротором ротационного вискозиметра*, совершает вращение с постоянной скоростью. Очевидно, что вращательное движение ротора вискозиметра передается к другой поверхности (посредством движения вязкой среды). Данный метод отлично подходит для измерения вязкости каучука и резины;



Рис. 1.11. Вибрационный вискозиметр

5) **вибрационные вискозиметры** (рис. 1.11). Принцип действия таких вискозиметров заключается в погружении зонда вискозиметра в вязкую среду и за мере показателей изменения вибрации согласно теории метода вибрационной вискозиметрии.

Преимущество этого вида вискозиметров – бóльшая чувствительность по сравнению с ротационными. Также такие электронные вискозиметры способны измерять вязкость расплава при температурах до 2000 °С, что способствовало активному использованию подобных приборов в металлургической промышленности;



Рис. 1.12. Вискозиметр Муни

6) **вискозиметры Муни** (рис. 1.12). Эти агрегаты имеют тот же принцип работы, что и ротационные, и применяются для динамического анализа каучуков и подобных полимерных расплавов, однако измерительную систему можно довольно просто сменить с конус – плоскость, на плоскость – плоскость, или цилиндр в цилиндре;

7) **ультразвуковые вискозиметры** (рис. 1.13). Подобные приборы отлично подходят при измерении динамической вязкости. Их принцип действия основан на явлении затухания ультразвуковых волн в исследуемой среде.

Благодаря записывающему прибору они могут быть использованы для непрерывного контроля вязких жидкостей непосредственно в технологических потоках, что значительно расширяет сферу их применения. Основные недостатки ультразвуковых вискозиметров – достаточно узкий диапазон измерений вязкости, а также удручающе низкая точность при высоких температурах, что вызвано применяемыми в конструкции материалами.



*Рис.1.13. Ультразвуковой вискозиметр*

Вискозиметрия по сравнению с другими методами исследования растворов и расплавов имеет такие важные преимущества, как дешевизна, простота работы и возможность исследования растворов с широким диапазоном плотностей.

### **Выдающиеся ученые**

**1. Георгий Владимирович Виноградов (1910 – 1988)** – советский ученый, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, заслуженный деятель науки и техники РСФСР.

Родился 27 января 1910 г. в Москве. В 1931 г. окончил химический факультет Московского высшего технического училища им. Н. Э. Баумана. В 1932 г. был призван в Рабоче-Крестьянскую Красную Армию и направлен на работу преподавателем в Академию химической защиты. С 1941 г., после защиты кандидатской диссертации, работал начальником кафедры в Академии бронетанковых войск. Участник Великой Отечественной войны.



В 1948 г. откомандирован в докторантуру Института нефти, впоследствии преобразованного в Институт нефтехимического синтеза

им. А. В. Топчиева (ИНХС) АН СССР, где в 1951 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Исследование в области реологии консистентных смазок».

В 1963 г. организовал и возглавил в ИНХС лабораторию реологии полимеров, которой руководил до 1986 г.

Создатель советской школы реологии. Выполнил измерения консистентных смазок и дал детальное структурное объяснение полной реологической кривой этих материалов, включая область пластического течения при сверхнизких скоростях деформирования. Обнаружил эффект сверханомалии вязкости при переходе к пределу текучести.

Член Реологического общества Франции и Британского реологического общества. Заслуженный деятель науки и техники РСФСР.

**2. Валентин Алексеевич Каргин** (1907 – 1969) – советский химик, академик АН СССР (1953). Герой Социалистического Труда (1966).



Окончил Московский университет (1930); работал в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова (1930) и МГУ им. М. В. Ломоносова (1956 – 1969).

Один из создателей советской научной школы по физико-химии полимеров. Его основные труды посвящены механизму образования коллоидных систем и особенно физико-химии высокомолекулярных соединений.

Показал, что растворы полимеров – термодинамически обратимые системы. Исследовал закономерности механических и термомеханических свойств полимеров, связь между физико-химическими свойствами полимерных материалов и их строением на молекулярном и надмолекулярном уровнях; эти работы привели к нахождению эффективных способов структурно-химической и физической модификации пластмасс, каучуков и химических волокон. Исследовал роль структурных характеристик реакции среды в образовании макромолекул. В 1956 г. основал в МГУ первую в СССР университетскую кафедру высокомолекулярных соединений. Главный редактор журнала «Высокомолекулярные соединения» (1959 – 1969). Его работы нашли широкое применение в промышленности. Лауреат Ленинской премии (1962), Государственной премии СССР (1943, 1947, 1950, 1969). Награжден многочисленными орденами, в том числе тремя орденами Ленина, а также медалями.

**3. Юджин Кук Бингам** (1878 – 1945) – американский химик, профессор и заведующий кафедрой химии в колледже Лафайет (Истон, Пенсильвания, США).

Окончил Университет Джонса Хопкинса (США), где стал доктором наук. С 1906 по 1915 г. был профессором химии в колледже Ричмонда в штате Вермонт. Затем до 1916 г. работал в качестве помощника физика Агентства США по стандартизации, где занимался исследованием вязкого течения.



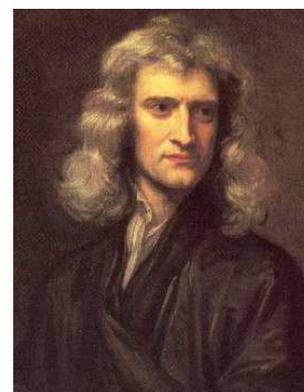
Внес значительный вклад в реологию, первым ввел термин «реология». Был пионером как в теории, так и в практике реологии. В 1921 г. был награжден почетной грамотой Института Франклина (Пенсильвания, США) за изобретение вискозиметра переменного давления. Тип неньютоновской жидкости, известной как модель Бингама, назван в его честь. Также его имя носит число Бингама – мера отношения сил пластичности и сил трения. В 1906 – 1914 гг. написал серию очерков на темы вязкости и текучести, в 1916 г. вышло его эссе, посвященное пластическому течению. В 1922 г. была опубликована его самая известная работа «Текучесть и пластичность».

Общество реологии ежегодно проводит награждение медалью Бингама начиная с 1948 г.

**4. Роберт Гук** (1635 – 1703) – английский естествоиспытатель, разносторонний ученый и экспериментатор, архитектор. В 1660 г. открыл закон, позднее названный его именем. Высказал гипотезу тяготения. Сторонник волновой теории света. Улучшил и изобрел множество приборов, установил (совместно с Х. Гюйгенсом) постоянные точки термометра. Усовершенствовал микроскоп и установил клеточное строение тканей, ввел термин «клетка».



**5. Исаак Ньютон** (1643 – 1727) – английский математик, механик, астроном и физик, создатель классической механики, член (1672) и президент (1703) Лондонского королевского общества. Фундаментальные труды – «Математические начала натуральной философии» (1687) и «Оптика» (1704). Разработал (независимо от Г. Лейбница) дифференци-



альное и интегральное исчисления. Открыл дисперсию света, хроматическую aberrацию; исследовал интерференцию и дифракцию; развивал корпускулярную теорию света; высказал гипотезу, сочетающую корпускулярные и волновые представления. Построил зеркальный телескоп. Сформулировал основные законы классической механики. Открыл закон всемирного тяготения, построил теорию движения небесных тел, создав основы небесной механики. Пространство и время считал абсолютными.

**6. Адемáр Жан-Клод Баррэ де Сен-Венáн (1797 – 1886)** – французский инженер, механик и математик, известный своими многочисленными работами по теории упругости, в развитие которой он внес большой вклад, гидродинамике и другим отраслям механики и математической физики.



Заниматься теорией упругости начал с 1834 г. Ввел так называемый полуобратный метод решения задач в теории упругости и построил общую теорию кручения и изгиба призматических стержней (1855), записал уравнения для нестационарного одномерного движения жидкости, известные как уравнения

Сен-Венана – одни из фундаментальных в современной гидравлике. Его именем также названы принцип смягчения граничных условий, теорема, условие совместности, число (в некоторых отечественных публикациях – число Сен-Венана – Ильюшина), формула Сен-Венана – Ванцеля для скорости истечения газа через малое отверстие из сосуда под повышенным давлением.

**7. Джеймс Клерк Максвелл (1831 – 1979)** – английский физик,



создатель классической электродинамики, один из основоположников статистической физики, организатор и первый директор Кавендишской лаборатории. Развивая идеи М. Фарадея, создал теорию электромагнитной природы света. Установил статистическое распределение, позднее названное его именем. Исследовал вязкость, диффузию и теплопроводность газов. Показал, что кольца Сатурна состоят из отдельных тел. Известен

трудами по цветному зрению и колориметрии (диск Максвелла), оптике, теории упругости, термодинамике, истории физики и др.

**8. Вольдемар Фойгт** (1850 – 1919) – немецкий физик, преподававший в Гёттингенском университете им. Георга Августа, заведующий кафедрой математической физики.

Работал в области физики кристаллов, термодинамики и электрооптики. Его главная работа – *Lehrbuch der Kristallphysik* (учебник по физике кристаллов, 1910). В 1898 г. открыл магнитооптический эффект, позднее названный его именем. Слово «тензор» в его нынешнем значении было введено им в 1898 г. В 1887 г. сформулировал формулу преобразования Лоренца.



**9. Вильгельм Фридрих Оствальд** (1853 – 1932) – немецкий физико-химик и философ-идеалист. Окончил в 1875 г. Дерптский (Тартуский) университет. Профессор Рижского политехнического училища (1882 – 1987), Лейпцигского университета (1887 – 1906). Член-корреспондент Петербургской АН (1895).

Основные его научные работы посвящены развитию теории электролитической диссоциации. Обнаружил связь электропроводности растворов кислот со степенью их электролитической диссоциации (1884); дал способ определения основности кислот по электропроводности их растворов (1887 – 1988); установил закон разбавления, позже названный его именем (1888); предложил рассматривать реакции аналитической химии как взаимодействия между ионами (1894). Изучал также вопросы химической кинетики и катализа; разработал основы каталитического окисления аммиака. В 1887 г. вместе с Я. Вант-Гоффом основал «Журнал физической химии» (*Zeitschrift für physikalische Chemie*), а в 1889 г. знаменитую серию «Классики точных наук» (*Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften*). Автор «энергетической» теории, одной из разновидностей «физического» идеализма. Считал единственной реальностью энергию, рассматривал материю как форму проявления энергии. Лауреат Нобелевской премии по химии (1909).



**10. Алексей Иосифович Бачинский** (1877 – 1944) – советский физик, профессор Московского университета (1918), доктор физико-математических наук (1934). После окончания Московского университета (1899) работал там же. В 1930 г. потерял зрение и был вынужден оставить преподавательскую работу, однако продолжал научные исследования.



Основные его труды посвящены молекулярной физике и термодинамике. В 1901 г. опубликовал первые две работы: «К динамической теории электричества» и «О законе изменения вязкости ртути с температурой». Его работы по изучению поверхностного натяжения и вязкости жидкостей сохранили свою ценность до настоящего времени. Установил закон вязкости жидкостей, позже названный его именем (1912). Ряд его работ посвящен изучению зависимости давления насыщенных паров от температуры. Автор нескольких учебников по физике.

**11. Роберт Ф. Лэндел** (род. 1925 г.) – американский физико-химик из Лаборатории реактивного движения, известный своим вкладом в разработку уравнения Уильямса – Лэндела – Ферри и особой формы гиперупругой энергетической функции, формы Валаниса – Лэндела.

**12. Джон Дуглас Ферри** (1912 – 2002) – американец канадского происхождения, химик и биохимик, известен своими разработками хирургических продуктов из плазмы крови и исследованиями химии больших молекул. Наряду с Уильямсом и Лэнделом стал соавтором работы по суперпозиции времени и температуры, в которой впервые появилось знаменитое теперь уравнение ВЛФ. Национальная академия наук назвала Ферри «выдающейся фигурой в науке о полимерах». Университет Висконсина заявил, что он был «несомненно наиболее широко признанным пионером в изучении динамики движения в макромолекулярных системах с помощью вязкоупругих методов».

**13. Карл Вайсенберг** (1893 – 1976) – австрийский физик, известный своим вкладом в реологию и кристаллографию.



В его честь был назван эффект Вайсенберга. Он изобрел *гониометр* для изучения дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, за что в 1946 г. получил медаль Дадделла Института физики. Европейское общество реологии присуждает премию Вайсенберга в его честь.

Учился в университетах Вены, Берлина и Йены, выбрав в качестве основного предмета математику. Опубликовал работы по теории групп симметрии, тензорной и матричной алгебре, затем применил математику к кристаллографии, реологии и медицине.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### Определение показателя текучести расплава

*Цель работы:* приобрести практические навыки определения показателя текучести расплава различных термопластов.

*Задания:*

- 1) изучить теоретические основы данной работы, ознакомиться с методами определения текучести термопластичных материалов;
- 2) определить показатель текучести расплава заданных материалов;
- 3) провести учебную научно-исследовательскую работу по определению времени нагрева исследуемого образца или другую работу по заданию преподавателя;
- 4) обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные, сравнив их, в частности, со справочными данными по каждому из исследуемых термопластов. Составить отчет по работе.

*Оборудование и материалы для выполнения работы:*

- 1) установка ПТР-ЛАБ-02 ИИРТ-2 с комплектом грузов и инструментов;
- 2) секундомер;
- 3) весы аналитические (электронные);
- 4) гранулы термопластичных полимерных материалов.

*Описание и конструкция основного оборудования*

Установка ПТР-ЛАБ-02 позволяет проводить испытания в соответствии с требованиями поддерживаемых стандартов. Исследуемый образец термопластичного полимера в измельченном виде (гранулы) помещают в рабочую камеру установки и нагревают до заданной температуры. Температура в рабочей камере поддерживается автоматически с высокой точностью. Под действием поршня с грузом заданной массы создается давление на образец. Расплавленный образец материала выдавливается через капилляр и отсекается при помощи встроенного ножа через определенные интервалы времени. Отсеченные отрезки взвешивают на весах, полученные данные вводят в программу обработки результатов, входящую во встроенное ПО, для вычисления показателя текучести.

Общий вид установки показан на рис. 1.14.

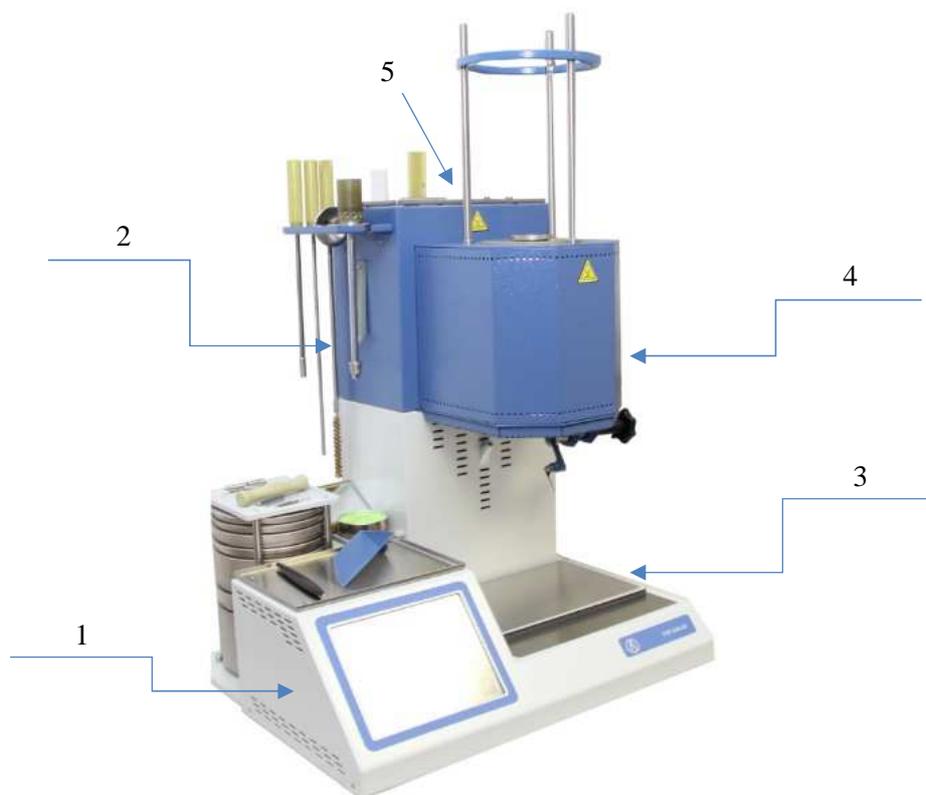


Рис. 1.14. Установка ПТР-ЛАБ-02. Общий вид:

1 – модуль управления с сенсорным дисплеем; 2 – силовой модуль;  
3 – рабочий стол; 4 – испытательный модуль с рабочей камерой; 5 – заглушка

Прибор оснащен экструзионной камерой (рис. 1.15), расположенной внутри термостата.

Показатель текучести расплава (ПТР) – ключевой параметр для определения реологических свойств расплавленных термопластов и выбора оптимального метода их переработки. Этот параметр измеряют с помощью измерителя индекса расплава термостата (ИИРТ), который работает по принципу капиллярного вискозиметра.

В комплект прибора входят пять наборных грузов:

- первый груз (0,325 кг) представляет собой массу держателя грузов с поршнем;
- П + № 2 = 1,2 кг;
- П + № 2 + № 3 = 2,16 кг;
- П + № 2 + № 3 + № 4 = 3,8 кг;
- П + № 2 + № 3 + № 4 + № 5 = 5,0 кг.

*Подготовка к работе:*

1) использовать задатчик температуры для установки необходимой рабочей температуры;

2) вставить в канал экструзионной камеры капилляр, необходимый для проведения испытания;

3) подключить устройство к сети 220 В, 50 Гц за 1 ч до начала тестирования. Затем проверить температуру внутри камеры экструзии с помощью ртутного термометра (с точностью до  $\pm 0,5$  °С). При необходимости скорректировать температуру с помощью задатчика.

*Техническое обслуживание прибора после окончания работы:*

1) после каждого испытания прибор следует очищать в горячем состоянии;

2) при удалении остатков термопластика запрещено использовать для очистки деталей прибора абразивы и другие подобные материалы;

3) поршень следует извлечь и в горячем состоянии протереть тканью, смоченной в подходящем органическом растворителе;

4) капилляр следует прочистить латунным стержнем, после чего погрузить в кипящий растворитель для полной очистки;

5) экструзионную камеру следует очистить до зеркального блеска, используя ткань, намотанную на шомполе и смоченную растворителем.

*Ход работы:*

1. Вставить капилляр в камеру, зафиксировать, нагреть камеру до заданной температуры (табл. 2).

2. Загрузить испытываемый материал в экструзионную камеру через воронку.

3. Закрыть нижний торец капилляра с помощью заглушки (см. рис. 1.14).

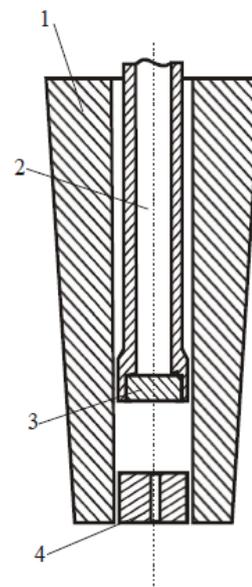


Рис. 1.15. Экструзионная камера прибора ПТР-ЛАБ-02:

1 – экструзионная камера;

2 – поршень;

3 – направляющая головка;

4 – сменные капилляры с внутренним диаметром 2,095 мм и разной длиной (8 мм (стандартный размер), 24 мм и 30 мм для исследования реологических свойств различных полимеров)

**Условия испытаний при определении ПТР**

Термопласт	Температура, °С	Масса груза, кг
Полиэтилен НП	190 ± 0,5	2,160
Полиэтилен ВП	190 ± 0,5	5,000
Полипропилен	230 ± 0,5	2,160
Полистирол	200 ± 0,5	5,000
Сополимеры АБС	220 ± 0,5	10,000
Полиамиды	230 ± 0,5	0,325

4. Утрамбовать дозу материала с помощью поршня, который идет в комплекте с прибором.

5. Установить поршень в экструзионную камеру, опустив его в канал. Верхний кольцевой маркер штока поршня должен достичь верхней кромки камеры.

6. В соответствии с исследуемым материалом или условиями испытания установить нужную нагрузку на держателе (см. табл. 2).

7. Провести стабилизацию температуры на протяжении 5 мин под поршнем с обычной нагрузкой для проверяемого полимера.

8. Убрать заглушку, провести измерение.

Под действием усилия поршня расплав начнет вытекать через капилляр. Когда верхняя отметка на поршне опустится ниже верхней кромки плавильной камеры, произвести первое срезание материала и одновременно начать измерение ПТР. Первую порцию срезанного полимера убрать для удобства работы.

Для измерения ПТР отобрать образцы экструдированного материала, последовательно отсекая их через определенные промежутки времени.

Длина каждого отдельного образца должна составлять 10 – 20 мм. Интервалы времени, через которые следует отсекаать экструдат, выходящий из капилляра, скорректировать во время следующих испытаний.

Образцы, содержащие пузырьки воздуха, не использовать. После охлаждения полученные образцы взвесить по отдельности с точностью до 0,001 г. Их число должно быть не менее пяти.

### *Расчетная часть*

Показатель текучести расплава (г/10 мин) определить по формуле

$$\text{ПТР} = (m600) / \tau ,$$

где  $m$  – средняя масса экструдированного отрезка, г;  $\tau$  – интервал времени между двумя последовательными отрезаниями, с.

Для повышения точности результата провести не менее трех экспериментов, по результатам которых высчитать три значения ПТР. Результат испытаний – среднее арифметическое трех значений ПТР, при этом разница в показателях текучести расплава не должна превышать 5 %.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### **Кривые течения**

*Цель работы:* приобрести практические навыки построения кривых течения.

#### *Задания:*

- 1) изучить теоретические основы данной работы, ознакомиться с методами построения кривых течения;
- 2) построить кривые течения;
- 3) провести учебную научно-исследовательскую работу по построению кривых течения в расширенном диапазоне напряжений сдвига или другую работу по заданию преподавателя;
- 4) обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные. Составить отчет по работе.

#### *Оборудование и материалы для выполнения работы:*

- 1) установка ПТР-ЛАБ-02 ИИРТ-2 с комплектом грузов и инструментов (описание установки дано в лабораторной работе № 1);
- 2) гранулы термопластичных полимерных материалов (в отличие от предыдущей работы фиксация перемещения штока (истечение расплава) происходит с помощью индикатора, установленного на опускаемый груз);
- 3) секундомер.

#### *Подготовка к работе:*

- 1) использовать задатчик температуры для установки необходимой (заданной преподавателем) рабочей температуры;
- 2) вставить в канал экструзионной камеры капилляр, необходимый для проведения испытания;

3) подключить устройство к сети 220 В, 50 Гц за 1 ч до начала тестирования. Затем проверить температуру внутри камеры экструзии с помощью ртутного термометра (с точностью до  $\pm 0,5$  °С). При необходимости скорректировать температуру с помощью задатчика.

*Техническое обслуживание прибора после окончания работы:*

1) после каждого испытания прибор следует очищать в горячем состоянии;

2) при удалении остатков термопластика запрещено использовать для очистки деталей прибора абразивы и другие подобные материалы;

3) поршень следует извлечь и в горячем состоянии протереть тканью, смоченной в подходящем органическом растворителе;

4) капилляр следует прочистить латунным стержнем, после чего погрузить в кипящий растворитель для полной очистки;

5) экструзионную камеру следует очистить до зеркального блеска, используя ткань, намотанную на шомполе и смоченную растворителем.

*Ход работы:*

1. Вставить капилляр в камеру, зафиксировать, нагреть камеру до заданной температуры.

2. Загрузить испытываемый материал в экструзионную камеру через воронку.

3. Закрыть нижний торец капилляра с помощью заглушки (см. рис. 1.14).

4. Утрамбовать дозу материала с помощью поршня, который идет в комплекте с прибором.

5. Установить поршень в экструзионную камеру, опустив его в канал. Верхний кольцевой маркер штока поршня должен достичь верхней кромки камеры.

6. В соответствии с исследуемым материалом или условиями испытания установить заданную преподавателем нагрузку на штоке.

7. На поверхности груза установить индикатор перемещения (ИЧ50 0-50 мм (0,01 мм) кл. 1).

8. Провести стабилизацию температуры на протяжении 5 мин под поршнем с заданной нагрузкой.

9. Убрать заглушку, провести измерение.

Для построения кривой течения студент должен получить данные не менее пяти значений напряжения сдвига, которые задает преподаватель.

Студент должен получить не менее десяти значений перемещений штока за конкретное время (обычно замеряют перемещения (мм) за 10 – 15 с).

*Расчетная часть*

*Исходные данные:* температура 100 – 300 °С, диаметр экструзионной камеры 9,8 мм, длина капилляра 8 мм и диаметр капилляра 1,048 мм.

Рассчитать давление по формуле

$$P = \frac{G}{S},$$

где  $P$  – давление в экструзионной камере, Па;  $G$  – нагрузка, Н;  $S$  – площадь экструзионной камеры, м<sup>2</sup>.

Напряжение сдвига при давлении  $P$  в камере вискозиметра рассчитать по формуле

$$\tau = PR / 2L,$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига, Па;  $P$  – давление в экструзионной камере, Па;  $R$  – радиус капилляра, мм;  $L$  – длина капилляра, мм.

Эффективную скорость сдвига при давлении  $P$  определить по формуле

$$\dot{\gamma} = 4Q_p / \pi R^3,$$

где  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига, с<sup>-1</sup>;  $Q_p$  – объемный расход при давлении  $P$  в камере вискозиметра, м<sup>3</sup>/с;  $R$  – радиус капилляра, м.

В логарифмических координатах построить зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига и определить эффективную вязкость при конкретном (заданном преподавателем) напряжении сдвига.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

#### Определение энергии активации вязкого течения

*Цель работы:* приобрести практические навыки определения энергии активации.

*Задания:*

- 1) изучить теоретические основы данной работы, ознакомиться с методами определения энергии активации;
- 2) построить кривые течения при различных температурах (не менее четырех);
- 3) определить эффективную вязкость при исследуемых температурах и напряжении сдвига, заданном преподавателем;

4) построить зависимость логарифма эффективной вязкости от обратной температуры;

5) с помощью построенного графика определить энергию активации вязкого течения;

6) провести учебную научно-исследовательскую работу по определению энергии активации в различных диапазонах напряжения сдвига или температурах или другую работу по заданию преподавателя;

7) обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные. Составить отчет по работе.

*Оборудование и материалы для выполнения работы:*

1) установка ПТР-ЛАБ-02 ИИРТ-2 с комплектом грузов и инструментов (описание установки дано в лабораторной работе № 1);

2) гранулы термопластичных полимерных материалов (в отличие от предыдущей работы фиксация перемещения штока (истечение расплава) происходит с помощью индикатора, установленного на опускаемый груз);

3) секундомер.

*Подготовка к работе, техническое обслуживание прибора после окончания работы такие же, как в лабораторной работе № 2.*

*Ход работы:*

1. Построить график зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига при различных температурах (аналогично лабораторной работе № 2).

2. Определить эффективную вязкость при заданном напряжении сдвига, но при разных температурах.

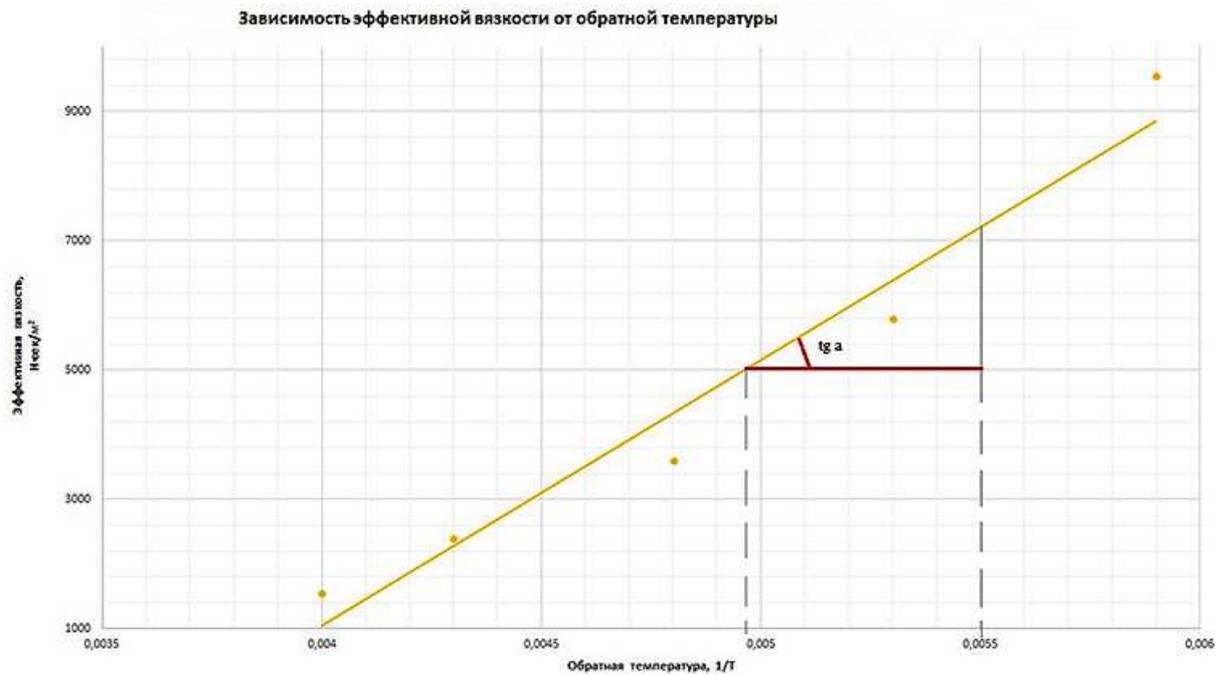
3. Построить график зависимости логарифма эффективной вязкости от обратной температуры (рис. 1.16).

4. Рассчитать по графику энергию активации

$$E = \operatorname{tg} \alpha R = \frac{R \lg(\mu_1/\mu_2)}{1/T_1 - 1/T_2},$$

где  $E$  – энергия активации, кДж/моль;  $R$  – газовая постоянная (8,314 кДж/моль · К);  $\mu$  – эффективная вязкость, Па · с;  $T$  – температура, К.

Сравнить полученные данные с табличными и сделать вывод о причинах несоответствия (соответствия) экспериментальных данных со справочными.



*Рис. 1.16. Зависимость логарифма эффективной вязкости от обратной температуры*

### Вопросы для самоконтроля

1. Что называют идеально твердым телом?
2. Какова формулировка закона Гука?
3. Что называют модулем сдвига? Каковы основные характеристики упругого твердого тела?
4. Что называют идеальной жидкостью?
5. Какие объемные силы действуют на жидкость?
6. Что такое скорость сдвига? Напишите формулу для ее определения.
7. Какие механические элементы моделирует ньютоновский вязкий элемент?
8. Какие механические элементы моделирует идеальное твердое тело?
9. Какие механические элементы моделирует тело Сен-Венана?
10. Из каких элементов состоит модель тела Максвелла?
11. Из каких элементов состоит модель Фойгта (Кельвина)?
12. Что такое бингамовская жидкость?
13. Как определить время релаксации?

14. Что такое «кривые течения»?
15. Как определить степень отклонения от ньютоновского поведения жидкости?
16. Что такое эффективная вязкость?
17. Что называют дилатантной системой? Каковы ее свойства?
18. Что называют псевдопластичным телом? Каковы его свойства?
19. Дайте определение тела Бингама. Каковы его свойства?
20. Дайте определение тела Сен-Венана. Каковы его свойства?
21. Что такое реопектические жидкости?
22. Что такое тиксотропные жидкости?
23. Какие факторы определяют форму кривой течения?
24. Расскажите про степенное уравнение как математическое описание кривой течения.
25. Как проявляется эффект Вайссенберга? Каковы причины его возникновения?
26. Как влияет температура на кривые течения?
27. Как определить энергию активации вязкого течения?
28. Как проявляется Баррус-эффект? Каковы причины его возникновения?
29. Что такое эффект входа?

## Глава 2. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Переход любой системы из неравновесного состояния в равновесное в результате теплового движения атомов и молекул называют **релаксацией**. Понятие «равновесный» относительное, если его характеризовать с точки зрения времени, необходимого для достижения равновесия. Так, в системе с подвижными молекулами (или сегментами) равновесие устанавливается достаточно быстро, а в системе с малоподвижными элементами структуры может вообще не быть достигнуто. Это становится особенно ясным при учете представлений о вязкоупругости: чем выше вязкое сопротивление по отношению к перемещению сегментов, тем медленнее развивается эластическая деформация.

Практически важно знать время достижения полимером равновесного состояния. Если полимер способен деформироваться на сто процентов, но эксплуатируется при таких быстрых сменах нагрузки, что эта возможная деформация развиться не успевает, то он для потребителя остается твердым, неподатливым материалом. Поэтому принципиальное значение приобретает оценка не просто деформируемости полимера, а его деформируемости за данный отрезок времени.

### 2.1. Общие закономерности релаксации

Если равновесное состояние системы характеризуют по изменению напряжения, то говорят о релаксации напряжения; если по исчезновению двулучепреломления в ориентированной системе, то говорят о релаксации двулучепреломления и т. п.

Для простых релаксирующих систем скорость приближения к равновесию пропорциональна отклонению системы от равновесия. Если напряжение в образце  $\sigma$ , а скорость релаксации напряжения равна  $d\sigma / dt$ , то скорость перехода к равновесному состоянию пропорциональна напряжению

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau} \sigma,$$

где  $\frac{1}{\tau}$  – коэффициент пропорциональности, зависящий главным образом от структуры и свойств исследуемого полимера.

После разделения переменных и интегрирования (от 0 до  $t$  и от  $\sigma_0$  до  $\sigma$ ) получим

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}. \quad (2.1)$$

Это уравнение позволяет определить физический смысл релаксации. Из уравнения (2.1) следует, что при  $t = \tau \sigma = \sigma_0 e$ , т. е.  $\tau$  – это то время, за которое начальное напряжение  $\sigma_0$  уменьшилось в  $e$  раз. Константу  $\tau$  принято называть *временем релаксации*.

Теперь мы имеем возможность охарактеризовать систему по ее способности к релаксации. С одной стороны, скорость релаксации тем больше, чем меньше  $\tau$ . С другой стороны,  $\tau$  тем меньше, чем больше скорость теплового движения сегментов. Делаем вывод, что  $\tau$  уменьшается с ростом температуры. Чем более гибки макромолекулы полимера, тем меньше длина кинетического сегмента, тем легче он перемещается при данной температуре и, значит, меньше время релаксации  $\tau$ . С ростом полярности и потенциального барьера вращения в макромолекулах увеличивается время релаксации  $\tau$ .

Меняя температуру или полярность полимера, можно изменить время релаксации. Однако оценить, насколько велико это изменение, возможно только сопоставив время релаксации с временем действия внешней силы. Поэтому сделаем важный вывод: *весь комплекс механических свойств полимера определяется соотношением между временем релаксации и временем действия силы:  $\tau / t$ .*

Это соотношение называют *критерием Деборы* и обозначают буквой  $D$ . Чем меньше  $D = \tau / t$ , тем быстрее релаксирует система, тем она более податлива. Очень малое значение  $D$  характерно для низкомолекулярных жидкостей. Если, однако, деформирующая сила действует на полимер в течение очень длительного времени, то значение  $D$  окажется небольшим даже для большого  $\tau$  и полимер проявит текучесть (обнаружит податливость) так, как если бы это была жидкость. Это можно наблюдать на примере битумов: твердые при комнатной температуре и даже хрупкие при ударе, они при длительном хранении могут растекаться как жидкость. Таким образом, при малом значении  $D$  полимеры обнаруживают свойства жидкостей, а при большом значении  $D$  – свойства твердых тел. Понятия «твердый», «жидкий» зависят, как мы видим, не только от химической структуры полимера, но и от времени действия силы.

Основные закономерности релаксационных свойств полимеров являются, разумеется, общими для стеклообразных, кристаллических и эластичных полимеров.

В этой главе явления релаксации рассматриваются на примере полимеров, находящихся в состоянии, переходном от стеклообразного

к высокоэластическому, или в высокоэластическом состоянии, когда диапазон времен релаксации соответствует области обычно реализуемых скоростей деформации полимеров.

## 2.2. Изучение релаксационных явлений

Наиболее распространены следующие четыре способа исследования релаксационных явлений: 1) релаксация напряжения; 2) ползучесть; 3) кривая напряжения – деформация; 4) многократные циклические деформации.

**Релаксация напряжения.** Образец эластомера быстро деформируют на заданную величину  $\varepsilon$  и сохраняют в деформированном состоянии, измеряя зависимость напряжения от времени. Это значит, что  $\varepsilon = \text{const}$ , а  $\sigma = f(t)$ . Из рис. 2.1 видно, как меняется напряжение в образце эластомера, растянутого, например, на 100 %.

В первый момент после растяжения в образце фиксируется начальное напряжение  $\sigma_0$ , что соответствует состоянию, когда молекулярные клубки развернулись в процессе деформации, а узлы флуктуационной сетки еще не успели распастыся и перегруппироваться. Постепенно в напряженном образце происходит распад узлов флуктуационной сетки, а макромолекулярные клубки все более свертываются. Чем больше узлов сетки распалось и чем больше свертывание макромолекулярных клубков, тем меньше остающееся в образце напряжение. Это видно из кривой 1 на рис. 2.1.

Через определенный промежуток времени происходит перегруппировка всех напряженных узлов флуктуационной сетки, что дает возможность клубкам макромолекул перейти в прежнее свернутое, статистически наиболее вероятное состояние. В этот момент напряжение в образце падает до нуля, а структура образца становится такой же, как и до растяжения. Но сама деформация растяжения не изменилась – она по-прежнему равна 100 %. Это может произойти только в том случае, если в процессе сворачивания клубков и перегруппировки узлов флуктуационной сетки клубки одновременно смещались относительно

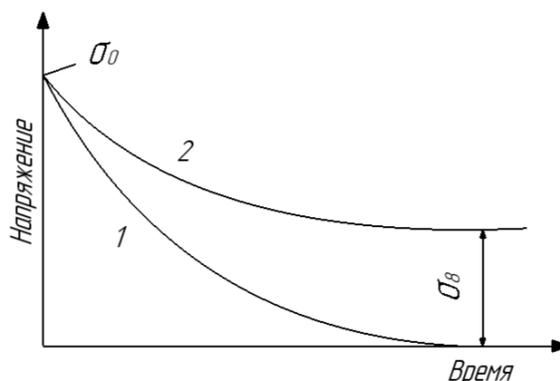


Рис. 2.1. Релаксация напряжения в линейном (1) и пространственно-сшитом (2) эластомере

друг друга. Такой процесс есть процесс течения макромолекул. Теперь, после освобождения образца из зажимов динамометров, он уже не сократится. Эластическая деформация в 100 %, которой был подвергнут образец вначале, перешла в деформацию течения.

Чем более полярен полимер, тем более пологой оказывается кривая релаксации – медленнее падает напряжение.

Если эластомер пространственно сшит (вулканизован), т. е. наряду с флуктуационной сеткой в нем образовалась сетка химических связей, то последняя практически не релаксирует. Правильнее сказать, что она релаксирует много медленнее, чем флуктуационная сетка. В пространственно-сшитом образце напряжения релаксируют до тех пор, пока все они не сосредоточатся на узлах химической сетки. При этом все узлы флуктуационной сетки оказываются разгруженными. Напряжение в образце достигает предела (кривая 2 на рис. 2.1). Химические связи препятствуют необратимому перемещению клубков молекул, но не препятствуют перемещению сегментов. Если образец освободить из зажимов динамометра, то он с течением времени полностью восстановит свои первоначальные размеры и только тогда напряжение в нем упадет до нуля. Это, конечно, идеальный случай. На самом деле, после длительного процесса релаксации напряжений всегда остается некоторая остаточная деформация.

В опыте по релаксации напряжения в растянутом образце, как мы видели, эластическая обратимая деформация со временем переходит в вязкотекучую необратимую. Полностью обратимая деформация развивается в идеально упругой стальной пружине, а полностью необратимая имеет место при нагружении поршня, помещенного в идеальную жидкость. Последовательное соединение пружины и поршня – простейшая модель вязкоупругого тела (модель Максвелла (см. главу 1)).

Пусть пружина характеризуется определенным модулем  $G$ , а жидкость в поршне – определенной вязкостью  $\eta$ . В качестве модуля взят модуль сдвига, а не растяжения, поскольку релаксационные явления часто изучают в процессе сдвига. Под действием напряжения  $\sigma$  в модели возникает деформация  $\varepsilon = \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{вязк}}$ , состоящая из двух составляющих – эластической и вязкой. По закону Гука упругая деформация в пружине

$$\varepsilon_{\text{эл}} = \frac{1}{G} \sigma,$$

а скорость нарастания деформации

$$\frac{d\varepsilon_{\text{эл}}}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt}. \quad (2.2)$$

Из уравнения (2.2) видно, что изменение напряжения со скоростью  $d\sigma/dt$  вызывает мгновенную реакцию пружины: ее деформацию со скоростью  $d\varepsilon/dt$ .

Перемещение поршня в жидкости определяется законом Ньютона, согласно которому чем больше напряжение, тем больше скорость течения  $\dot{\gamma}$

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{d\varepsilon_{\text{ВЯЗК}}}{dt}. \quad (2.3)$$

Скорость общей деформации равна сумме скоростей развития упругой и вязкой составляющих. Поэтому, определив эти скорости из уравнений (2.2) и (2.3), получим

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.4)$$

– общее уравнение деформации модели вязкоупругого тела. В случае релаксации напряжения деформация постоянна,  $\varepsilon = \text{const}$ , а значит,  $d\varepsilon/dt = 0$ . Тогда уравнение (2.4) можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0, \text{ или } \frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{-G}{\eta} dt.$$

Интегрируем в пределах соответственно от  $\sigma_0$  до  $\sigma$  и от 0 до  $t$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.5)$$

где  $\tau = \eta / G$ .

Мы получили еще одно толкование понятия применительно к модели Максвелла: время релаксации тем больше, чем больше вязкость жидкости, в которой находится поршень. Такой подход мы уже рассматривали применительно к полимеру: перемещение сегментов тем медленнее, чем выше вязкость (например, больше полярность) полимера. Проанализируем выражение (2.5). При  $t = \tau$  получаем

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = e,$$

т. е. *время релаксации*  $\tau$  равно времени  $t$ , в течение которого напряжение падает в  $e$  раз.

При  $t \geq \tau - \tau / t \rightarrow -\infty$ , и поэтому  $\sigma \rightarrow 0$ , т. е. при большом времени наблюдения напряжение в образце упадет до нуля.

В соответствии с уравнением (2.5) напряжение в модели Максвелла экспоненциально снижается со временем. Логарифмируя (2.5), получаем

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{t}{\tau}. \quad (2.6)$$

В координатах  $\ln \sigma - t$  это соответствует прямой линии, тангенс угла наклона которой  $\text{tg} \alpha = 1/\tau$  (рис. 2.2). Это один из методов экспериментального определения времени релаксации.

**Ползучесть.** Образец быстро нагружают и следят за ходом деформации растяжения под действием приложенной нагрузки. При

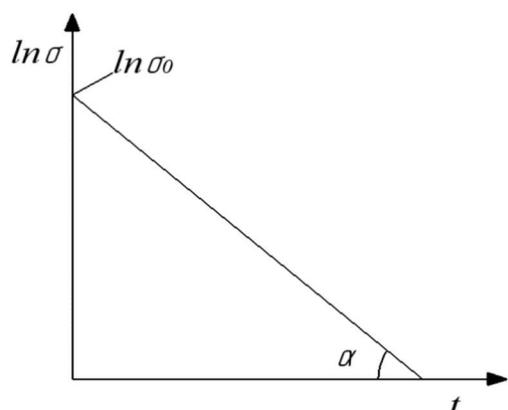


Рис. 2.2. Релаксация напряжения в модели Максвелла (2.6) и определение времени релаксации  $\tau = 1/tg\alpha$

этом сложность состоит в том, что поперечное сечение образца со временем уменьшается и, таким образом, одна и та же нагрузка вызывает в расчете на постоянно уменьшающуюся площадь поперечного сечения все возрастающее напряжение.

Существует немало остроумных способов уменьшения действующей силы (груза) по мере растяжения образца так, чтобы сохранить неизменным во времени действующее напряжение. В конечном счете ползучесть осуществляется в режиме  $\sigma = \text{const}$ , при этом измеряют  $\varepsilon = f(t)$ .

На рис. 2.3 показана типичная кривая ползучести линейного полимера (кривая 1). Под действием нагрузки макромолекулярные

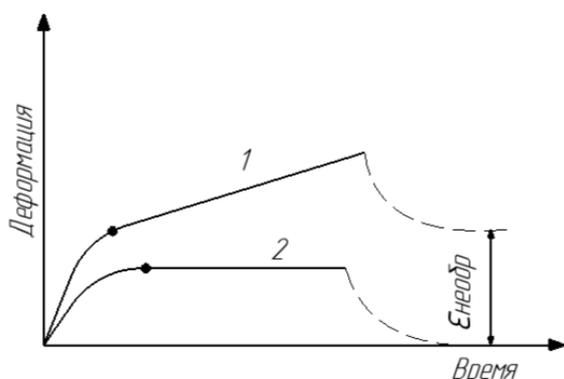


Рис. 2.3. Ползучесть в линейном (1) и пространственно-сшитом (2) полимерах. Пунктиром обозначена часть кривой, соответствующая сокращению образца после прекращения действия силы; точкой показан переход к линейному участку кривой ползучести

клубки разворачиваются, часть сегментов перемещается, ориентируясь в направлении действия силы. Перемещение сегментов приводит также к смещению клубков относительно друг друга. Таким образом, с самого момента нагружения образца в нем развиваются одновременно и обратимая, высокоэластическая деформация, и деформация необратимая, вязкотекучая.

Если после некоторого времени образец разгрузить, то он частично сократится за счет свертывания клубков макромолекул. Это будет величина высокоэластической деформации, развившейся к моменту разгрузки.

Однако полного сокращения не происходит: сохраняется некоторая остаточная деформация, являющаяся истинно необратимой, вязкотекучей.

Под действием заданного напряжения клубки макромолекул развернутся тем больше, чем меньше их упругость (меньше жесткость пружины в модели Максвелла). Возникшая при этом высокоэластическая деформация далее остается неизменной. Перемещение клубков относительно друг друга не прекратится, вязкотекучая деформация будет нарастать во времени с постоянной скоростью. Поэтому кривая ползучести делится на два участка: *начальный криволинейный*, когда развиваются оба типа деформации, и *линейный участок*, когда накапливается только вязкотекучая деформация.

На том же рис. 2.3 приведена кривая ползучести идеального сетчатого эластомера (кривая 2): в нем не возникает необратимой деформации из-за наличия прочных химических связей, исключая взаимное перемещение макромолекул. Эластическая деформация осуществляется лишь до тех пор, пока позволяет сетка химических связей: ползучесть развивается, достигая предела. После разгрузки образец сокращается до первоначальных размеров.

На рис. 2.4 показана кривая ползучести для модели Максвелла (с последующим сокращением образца после снятия нагрузки). Видно, что модель Максвелла не отражает основной особенности кривой ползучести – наличия участка замедленного развития упругой деформации. В реальном полимере упругая деформация развивается не мгновенно, как в пружине, а замедленно, так как перемещение сегментов тормозится вязким сопротивлением среды.

Указанная особенность – наличие замедленной упругости (высокоэластичности) – отображается моделью Кельвина – Фойгта (см. главу 1). Здесь пружина и поршень соединены параллельно, напряжения на них складываются:  $\sigma = \sigma_{эл} + \sigma_{вязк}$ . По закону Гука  $\sigma_{эл} = G\varepsilon$ , по закону вязкого течения Ньютона  $\sigma_{вязк} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$ . В результате

$$\sigma = G\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt},$$

отсюда после интегрирования получим:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon}{G} (1 - e^{-t/\tau}). \quad (2.7)$$

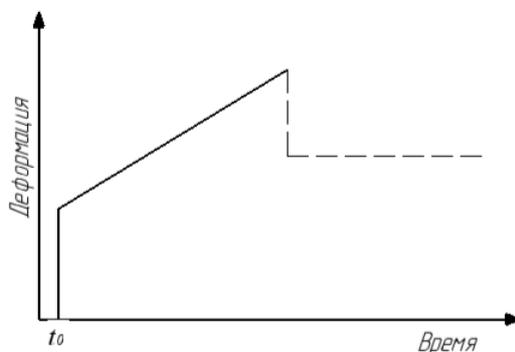


Рис. 2.4. Кривая ползучести для модели Максвелла. Пунктиром показан участок кривой, соответствующий сокращению модели после прекращения действия силы

Уравнение (2.7) графически выражается кривой, приведенной на рис. 2.5. Это уравнение не предусматривает наличия необратимой деформации, поэтому оно лучше всего моделирует ползучесть пространственно-сшитого эластомера.

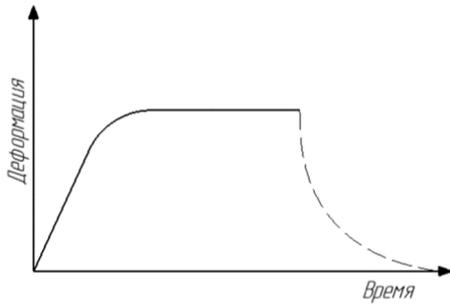


Рис. 2.5. Кривая ползучести для модели Кельвина – Фойгта в соответствии с уравнением (2.7) (ср. с кривой 2 на рис. 2.3)

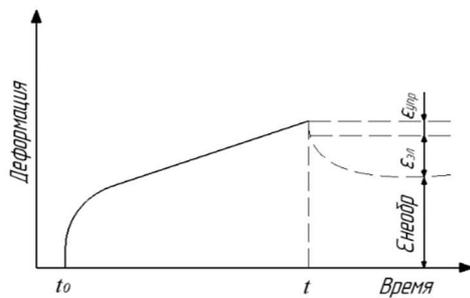


Рис. 2.6. Кривая ползучести для объединенной механической модели (уравнение (2.8))

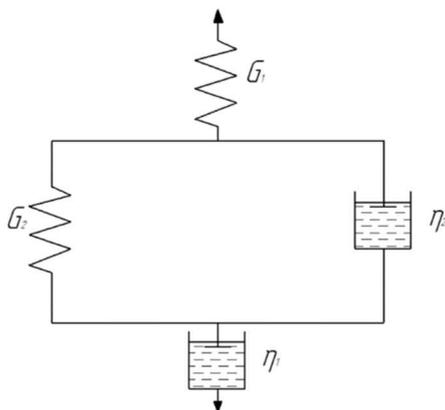


Рис. 2.7. Объединенная механическая модель вязкоупругого поведения полимера

Ползучесть линейного полимера хорошо описывает также объединенная механическая модель, сочетающая модель Максвелла и модель Кельвина – Фойгта.

На рис. 2.6 показаны кривая ползучести и кривая упругого последствия, построенные в соответствии с объединенной моделью. К моменту времени 1 общая деформация складывается из мгновенно упругой (пружина, 1-й элемент), замедленно упругой, эластической (2-й элемент) и вязкой (3-й элемент, поршень)

$$\epsilon_{\text{общ}} = \sigma \frac{1}{G_1} + \sigma \frac{1}{G_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \sigma \frac{1}{\eta_3} t. \quad (2.8)$$

Рассмотрение модели позволяет отметить различие между  $\dot{\eta}_3$  – вязкостью полимера и  $\dot{\eta}_2$  – его микровязкостью (рис. 2.7).

Первая – вязкое сопротивление перемещению макромолекул, вторая – вязкое сопротивление перемещению сегментов.

Механические модели типа моделей Максвелла и Кельвина – Фойгта не всегда правильно передают основные особенности механического поведения полимеров. Обычно каждая модель достоверно передает лишь какую-либо одну из особенностей механических свойств эластомеров.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

### Изучение релаксационных процессов в полимерах

*Цель работы:* приобрести практические навыки изучения релаксации напряжения.

*Задание:*

- 1) изучить теоретические основы данной работы, ознакомиться с методами изучения релаксации напряжения;
- 2) получить график зависимости напряжения от времени;
- 3) провести учебную научно-исследовательскую работу по изучению релаксации напряжения или другую работу по заданию преподавателя;
- 4) обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные. Составить отчет по работе.

*Оборудование и материалы для выполнения работы:*

- 1) универсальная разрывная машина РЭМ-1-А;
- 2) образцы полимерных материалов (типовой образец для испытания на растяжение ГОСТ 11262-2017).

*Подготовка к работе:*

В лабораторной работе используют универсальную разрывную машину РЭМ-1-А. Общий вид установки показан на рис. 2.8.

1. Подключение, запуск:

- включить питание испытательной машины;
- подключить испытательную машину к порту компьютера при помощи соединительного кабеля;
- запустить программу.

2. Настройка параметров:

- заполнить блок «Настройка параметров испытания»;
- нажать кнопку «Новая группа»;
- ввести название группы испытаний, количество образцов, тип сечения образцов, материал, примечание (темпера-

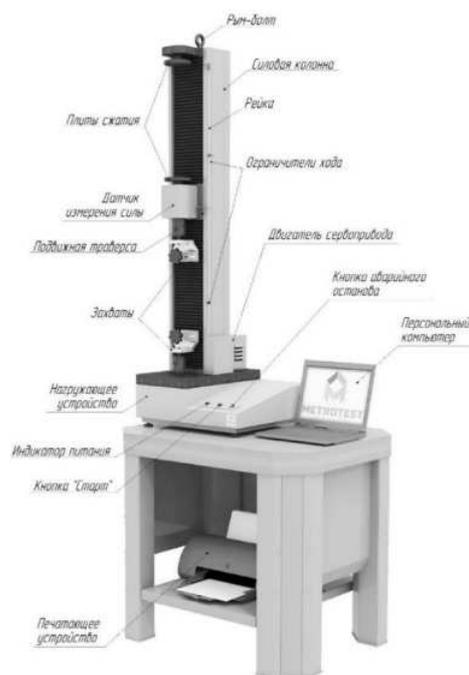


Рис. 2.8. Общий вид машины РЭМ-1-А

тура, Ф. И. О оператора и др.), при необходимости изменить дату (по умолчанию устанавливаются текущие время и дата).

### 3. Установка образца:

- используя вкладку ручного управления, подвести подвижную траверсу для закрепления образца на захватах;
- разжать захваты;
- завести образец в верхний захват на глубину не менее 2/3 от рабочей длины вкладышей;
- подвести подвижную траверсу для закрепления образца на нижнем захвате при помощи кнопок пульта управления;
- завести образец в нижний захват на глубину не менее 2/3 от рабочей длины вкладышей;
- зажать захваты.

### *Ход работы:*

Испытание заключается в нагружении образца до определенного усилия (значение нагрузки составляет примерно половину от максимальной нагрузки, определенной при разрыве образца) и сохранении образца в деформируемом состоянии при измерении зависимости напряжения от времени.

В программе реализованы два метода управления проведением испытаний: ручной и программный.

Для *ручного управления* испытательная машина выбирает соответствующую вкладку в главном окне. Элементы управления активируются только тогда, когда есть соединение с программируемым логическим контроллером (ПЛК) и нет ошибок и предупреждений.

Ручное управление предполагает выбор оператором скорости и направления движения подвижной траверсы, которые можно изменить во время испытания.

Для программного управления необходимо выбрать в главном окне вкладку «Программное».

Вкладка содержит выпадающий список со списком программ испытаний.

Кнопка «Редактировать» служит для входа в режим редактирования программ испытаний.

В таблице отображается описание шагов выбранной программы испытаний.

Сверху окна расположены кнопки для управления программой, снизу – таблица со списком шагов выбранной программы испытания. Рассмотрим все кнопки.

«Создать» – создает новую программу испытаний. Название по умолчанию задается по номеру программы из списка.

«Сохранить и выйти» – сохраняет все программы в файле *Programms.ini*, который расположен в директории с программой, и закрывает окно редактора программ. При повторном запуске все программы загружаются из этого файла.

«Удалить испытание» – удаляет текущее испытание из списка.

«Переименовать» – переводит в режим изменения названия испытания.

«Добавить шаг» – добавляет шаг после последнего шага испытания в выбранной программе испытаний.

«Вставить шаг» – смещает выделенный и последующие шаги вниз и создает вместо выделенного новый шаг.

«Удалить шаг» – удаляет выделенный шаг испытания.

При программном методе управления оператору необходимо предварительно составить последовательность шагов. Испытательная машина выполнит пошагово всю программу и завершит испытание. При программном управлении оператор не может вмешаться в процесс испытания, возможно лишь только прервать либо дождаться окончания.

В автоматическом режиме замер времени возможен лишь в пределах полутора часов. В случае необходимости продления эксперимента для увеличения точности результатов испытание проводят в ручном режиме.

Результат испытания – график зависимости напряжения от времени (рис. 2.9). Время релаксации  $\tau$  равно времени  $t$ , в течение которого напряжение падает в  $e$  раз.

При  $t \geq \tau - t / \tau \rightarrow -\infty$  и поэтому  $\sigma \rightarrow 0$ , т. е. при большом времени наблюдения напряжение в образце упадет до нуля.

Экспериментальное время релаксации определяется следующим образом: на графике в координатах  $\ln \sigma - t$  (что соответствует прямой линии) определяем тангенс угла наклона  $\operatorname{tg} \alpha = 1 / \tau$  исходя из этого время релаксации ( $\tau$ )

$$\tau = 1 / \operatorname{tg} \alpha.$$

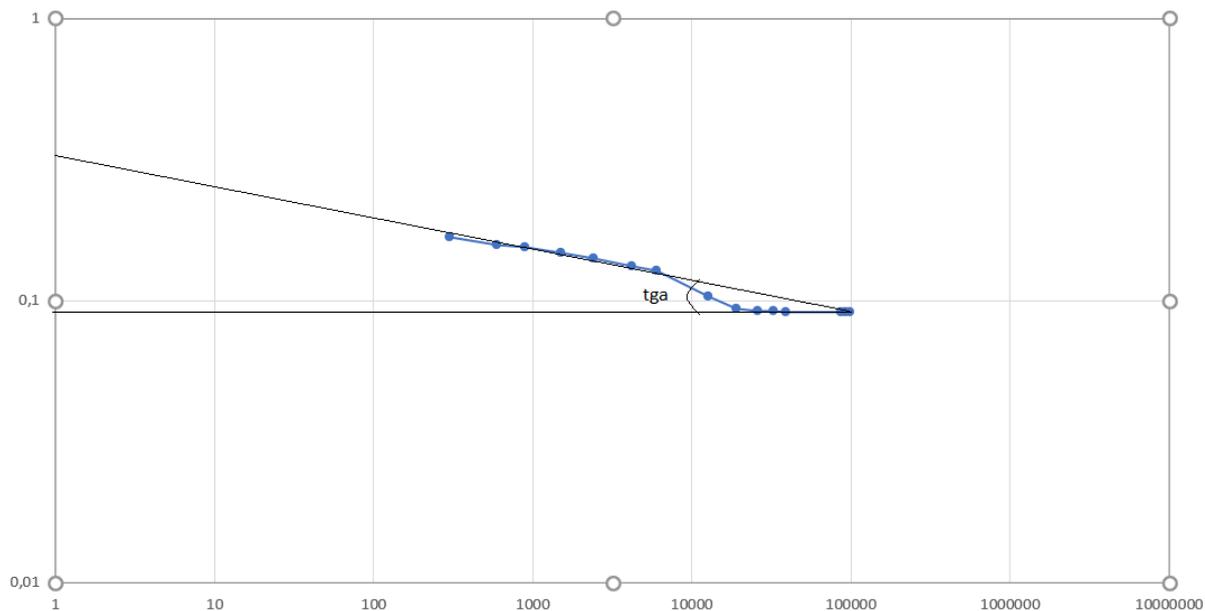


Рис. 2.9. График зависимости напряжения от времени

### Вопросы для самоконтроля

1. Каково определение понятия «релаксация»?
2. Что называют временем релаксации?
3. Что характеризует критерий Деборы?
4. Увеличение критерия Деборы приводит к ускорению или замедлению релаксации?
5. При изучении релаксации напряжения какой параметр постоянный, а какой зависит от времени?
6. При изучении ползучести какой параметр постоянный, а какой зависит от времени?
7. Каково отличие релаксации в линейном полимере от релаксации в сшитом полимере?
8. Опишите релаксацию на примере модели Максвелла и Кельвина – Фойгта?
9. Каково экспериментальное определение времени релаксации?

### Глава 3. СМЕШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Приготовление композиционных материалов начинается с процесса смешения. Необходимость в смешении связана с введением многочисленных добавок, используемых при создании полимерных материалов (пластификаторов, красителей, стабилизаторов, нуклеаторов, наполнителей, антипиренов и т. п.), без участия которых практически невозможно обеспечить необходимый комплекс свойств полимерного композиционного материала. Кроме того, зачастую необходимо использовать смеси различных полимеров, этот прием также позволяет в широких пределах регулировать свойства последних.

В зависимости от решаемых задач различают два вида смешения: диспергирующее и недиспергирующее, или простое. Основная задача *диспергирующего смешения* – разрушить агрегаты твердых частиц и распределить их в объеме жидкого полимера; в этом случае происходит не только перераспределение частиц, но и изменение их размеров. При *простом смешении* изменения размеров частиц не происходит.

Компонент смеси, образующий непрерывную фазу, называют *дисперсионной средой*, а другой компонент – *дисперсной фазой*.

Разрушение агрегата происходит в результате преодоления сил сцепления между твердыми частицами под влиянием механических напряжений, возникающих при деформировании среды. Необратимый распад агрегатов и их диспергирование в жидкой дисперсионной среде наступает при соотношении

$$6\pi R\tau / F \geq 4,$$

где  $R$  – радиус частицы;  $\tau$  – напряжение сдвига;  $F$  – сила сцепления частиц в агрегате.

Отсюда следует, что с повышением вязкости среды эффективность диспергирования повышается; аналогичным образом влияют на диспергирование снижение температуры, увеличение частоты вращения рабочих органов смесительного оборудования и уменьшение зазора.

Уменьшение неоднородности системы достигается физическим перемещением компонентов, т. е. их движением. Движение в системе может быть *диффузионным* или *конвективным*. При переработке полимерных материалов молекулярная диффузия, протекающая при наличии градиента концентрации, играет незначительную роль

из-за высокой вязкости системы. Лишь в отдельных случаях, например, при смешении с пластификаторами или с другими жидкими компонентами, совместимыми с полимером, она оказывает существенное влияние на ход процесса.

Наиболее важную роль в смешении полимерных материалов играют различные виды принудительной конвекции; конвективное смешение может быть осуществлено путем простого перераспределения материала в объеме аппарата-смесителя. Это перераспределение может быть случайным или упорядоченным в зависимости от применяемого устройства. Конвективное смешение может быть турбулентным или ламинарным. *Турбулентное смешение* имеет место только в низковязких или порошкообразных системах; в полимерных расплавах происходит только *ламинарное смешение*, как правило, в результате деформации сдвига, приводящей к уменьшению толщины слоев материала.

Изменение толщины слоя в этом случае описывают соотношением

$$Б = Б_0 / \gamma q,$$

где  $Б$  и  $Б_0$  – начальная и конечная толщины слоев;  $\gamma$  – деформация сдвига;  $q$  – относительное объемное содержание дисперсной фазы.

Качество смешения существенно зависит от величины деформации сдвига. Однако при этом наступает некоторый предел, выше которого дальнейшее увеличение деформации уже не влияет на качество смешения.

К сожалению, определение оптимальных параметров смешения до настоящего времени возможно только экспериментально.

Хорошее качество смешения достигается при определенном минимальном значении деформации сдвига ( $\gamma_{\min}$ ) при ламинарном смешении систем жидкость – твердый компонент, жидкость – жидкость, которое равно для промышленного смесительного оборудования 800 – 3000 с<sup>-1</sup>. Так, при смешении в смесителе Бенбери  $\gamma_{\min} = 800 – 1300$  с<sup>-1</sup>, в экструдерах 1000 – 2100 с<sup>-1</sup>, на вальцах и каландрах 2100 – 2600 с<sup>-1</sup>. Реальное смешение расплавов полимеров с плотностью 10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup> и вязкостью 10<sup>2</sup> – 10<sup>6</sup> Па·с происходит в ламинарном режиме течения при критерии Рейнольдса менее 2320. Как правило, распределение величины деформации сдвига, характерное для того или иного вида оборудования, может быть приблизительно определено; это дает возможность производить некоторые примерные расчеты смесительного оборудования.

Для количественной оценки качества смешения часто используют понятие **макрооднородности** – равномерности распределения дисперсной фазы по объему смеси.

Это достигается с использованием методов математической статистики; в качестве характеристики принимают величину дисперсии распределения.

*Генеральную* (или теоретическую) *дисперсию* определяют как для биномиального распределения

$$\sigma^2 = q(1 - q) / N,$$

где  $N$  – число частиц распределяемой фазы;  $q$  – относительное объемное содержание дисперсной фазы.

В этом выражении предполагается, что дисперсионную среду можно представить в виде гипотетических частиц, которые имеют такой же объем, что и частицы дисперсной фазы.

*Экспериментальную дисперсию* определяют путем анализа достаточного количества проб на содержание распределенной фазы и статистической обработки полученных результатов

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_i - c)^2,$$

где  $n$  – общее число проб;  $C_i$  – концентрация компонента в пробах;  $c$  – средняя концентрация компонента в пробах.

Простейший критерий смешения – отношение генеральной дисперсии к экспериментальной

$$I = \sigma^2 / S^2.$$

Критерий  $I$ , называемый *индексом смешения*, изменяется от 0 (не смешанная система) до 1 (идеально смешанная система).

Этот показатель интересен тем, что позволяет сравнить ширину экспериментального и генерального распределения относительно средних значений концентраций.

Степень смешения можно сравнивать и по так называемому коэффициенту неоднородности  $K_c$ , %

$$K_c = \frac{100}{C_0} \sqrt{\frac{\sum (C_i - C_0)^2 n_i}{n-1}},$$

где  $C_0$  – концентрация компонента при идеальном смешении;  $n$  – число проб с содержанием компонента  $C$ .

Значение выбранного критерия качества меняется в процессе смешения и достигает своего предела, что характеризует получение максимального уровня качества данной смеси на выбранном оборудовании при

заданных технологических параметрах смешения. Устанавливая критерий смешения  $I$ , можно рассчитать минимальное значение деформации сдвига  $\gamma_{\min}$ , для его достижения в смеси с учетом вязкости исходных компонентов

$$\gamma_{\min} = \frac{2,1\eta_2}{q\eta_1} \sqrt[3]{\frac{1}{q(1-q)}}$$

Из представленной зависимости следует, что при введении малых количеств дисперсной фазы (от доли до нескольких процентов) оптимальное значение деформации сдвига существенно возрастает. Достижение хорошего качества смешения требует большого времени, что экономически невыгодно. Время смешения и время достижения минимального значения деформации сдвига определяются конструкцией смесителя, параметрами смешения, свойствами исходных компонентов и их взаимодействием на границе раздела фаз.

Смешением сыпучих материалов получают пресс-порошки на основе реактопластов, формовочные массы, сухие смеси для переработки методом спекания на основе высоковязких термопластов (фторполимеры, сверхвысокомолекулярный полиэтилен и др.), а также некоторые композиции на основе поливинилхлорида. При значительном различии в размерах и плотностях смешиваемых порошков следует принимать меры по предотвращению их гравитационного расслаивания подбором соответствующего смесительного оборудования.

При смешении порошкообразных полимеров с пластификаторами необходимо обеспечить условия для диффузионного проникновения пластификатора в гранулы или дисперсные частицы полимера. Это достигается подбором соответствующего температурного режима – применением повышенных температур на начальном этапе смешения с последующим постепенным охлаждением.

К числу наиболее распространенных процессов смешения полимеров относится *смешение в расплаве*. Это объясняется тем, что при смешении в расплаве достигается наиболее высокая гомогенность материала; кроме того, в этом случае возможно удаление некоторых летучих примесей, которые могут оказывать неблагоприятное воздействие на свойства полученных изделий. Для смешения в расплаве используют разнообразное оборудование как периодического, так и непрерывного действия. Это валковые и роторные смесители, различные экструдеры (одношнековые, осциллирующие, дисковые, двухшнековые), обеспечивающие получение однородной высококачественной смеси исходных компонентов. Материал после смесителя либо используется непосредственно в технологическом процессе (производство

пленок, труб, профилей и т. п.), либо подвергается гранулированию для последующей переработки периодическими методами (литье под давлением, производство бутылок и т. п.). Смешение расплавов полимеров с различными вязкостями рекомендуется проводить при температурах, где вязкости смешиваемых полимеров будут иметь близкие значения. Кроме того, рекомендуется вводить более вязкий полимер в менее вязкий.

Для равномерного распределения малых количеств одного из компонентов в смеси (например, пигментов, стабилизаторов, нуклеаторов) используют стадию предварительного получения концентрата, в котором содержится до 30 % дисперсной фазы, с последующим его введением в основной компонент.

Значительные трудности связаны с использованием наноразмерных наполнителей при получении нанокомпозитов. Интенсивная склонность к агрегации как углеродных нанотрубок, так и структурных элементов в наноглинах и других видах таких наполнителей не позволяет добиться их диспергирования в полимерных матрицах при использовании традиционных методов смешения.

При использовании низковязких олигомерных связующих удастся добиться определенных успехов при предварительном их диспергировании в среде растворителей с последующим совмещением этих растворов со связующим. Повышения эффективности при смешении удастся добиться обработкой диспергируемых наночастиц поверхностно-активными веществами, их функционализацией (формированием на поверхности функциональных групп при химической обработке), а также применением ультразвуковой обработки на стадии смешения.

Значительные трудности возникают при получении смесей полимеров. Практически все полимеры либо несовместимы, либо ограниченно совместимы друг с другом. Смесь двух жидкостей такого рода (а смешение осуществляется в расплаве) – гетерогенная система, как правило, достаточно стабильная и не склонная к фазовому разделению из-за высоких вязкостей компонентов. Комплекс свойств таких систем определяется размером и формой частиц дисперсной фазы, а также размерами межфазного слоя, образовавшегося на поверхности раздела в результате взаимодиффузии компонентов. Кроме того, в процессе смешения в результате протекания механодеструктивных процессов возможно образование блок- и привитых сополимеров. Все это не позволяет сформулировать требования к условиям проведения таких процессов смешения, имея в виду получение материала с заданным сочетанием свойств.

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5**  
**Определение однородности сыпучих пластмасс**  
**по критериям качества смешения**

*Цель работы:* приобретение практических навыков определения количественных характеристик смешения компонентов в композициях, содержащих твердые компоненты.

*Задание:*

- 1) ознакомиться с методами определения степени однородности и структурных характеристик пластмасс;
- 2) определить и рассчитать по критериям смешения качество сыпучей композиции (порошкообразной или гранулированной по заданию преподавателя);
- 3) составить отчет, сделать выводы.

*Приборы, оборудование и материалы:*

- 1) гранулы одного полимера, но двух различных цветов (возможно использование раствора красителя в летучем растворителе (ацетоне, метилхлориде) и неокрашенных гранул);
- 2) весы аналитические или технические;
- 3) стакан для окрашивания гранул на 250 – 300 мл;
- 4) полиэтиленовая пленка для сушки гранул;
- 5) шаровая мельница;
- 6) секундомер;
- 7) пробирки для отбора проб (33 шт.).

*Методика выполнения работы:*

- 1) получить у преподавателя задание на работу, включающее информацию о содержании окрашенных гранул в смеси. Рекомендуется их содержание от 2 до 20 %;
- 2) взвесить 100 гранул и определить среднюю массу одной гранулы;
- 3) по формуле (3) (см. прил. к лабораторной работе № 5) рассчитать минимальное число частиц в пробе ( $N_{\min}$ );
- 4) определить минимальное количество смеси, необходимое для эксперимента. Оно равно средней массе гранул, умноженной на число частиц в пробе  $N_{\min}$  и на число проб, которое рекомендуется брать равным двум;

5) взвесить компоненты смеси в 4 – 5 раз большем количестве, чем по расчету (при необходимости окрасить и высушить);

6) определить скорость вращения барабана шаровой мельницы. Поместить окрашенные и неокрашенные гранулы в барабан шаровой мельницы. Включить ее, проводя смешение от 5 до 300 с (по заданию преподавателя);

7) отобрать из барабана пробиркой пробы путем их взвешивания на весах по массе, равной массе  $1,1 - 2,0 N_{\min}$  гранул;

8) в каждой пробе подсчитать число окрашенных гранул. Общее число гранул рассчитать исходя из массы пробы и средней массы одной гранулы;

9) экспериментальные и расчетные величины занести в таблицу.

### Результаты эксперимента по смешению гранул

Номер пробы	Масса пробы	Содержание окрашенных гранул, шт.	$C_i$	$C_i - \bar{c}$	$(C_i - \bar{c})^2$
I					$(C_i - \bar{c})^2$
II					
Среднее				$\bar{c} =$	$\sum (C_i - \bar{c})^2$

*Обработка экспериментальных данных:* по данным эксперимента рассчитать необходимые характеристики смешения.

*Исходные данные:* весовая доля окрашенных гранул в смеси, время смешения.

*Результаты эксперимента и расчетов:* масса одной гранулы; минимальное число гранул в пробе; массы пробы; скорость вращения барабана шаровой мельницы; число частиц в пробе; число окрашенных частиц в пробе; число проб; средняя концентрация окрашенных частиц в пробе; генеральная дисперсия, выборочная (экспериментальная) дисперсия; индекс смешения; коэффициент неоднородности. Эти величины необходимо рассчитать с точностью до 4-й значащей цифры.

Описание эксперимента закончить обсуждением результатов и выводами. Дать список использованной в работе литературы.

ПРИЛОЖЕНИЕ  
к лабораторной работе № 5

Даже при идеальном смешении в пробах будет наблюдаться разброс значений концентрации диспергируемого вещества, который подчиняется биномиальному закону распределения.

Генеральную (теоретическую) дисперсию распределения  $\sigma^2$  определяем по формуле

$$\sigma^2 = q(1 - q) / N,$$

где  $q$  – относительное содержание распределенной фазы;  $N$  – общее число частиц в пробе.

Например, если проба содержит 135 частиц, а их масса составляет 20 %, то

$$\sigma^2 = 0,2(1 - 0,2)/136 = 0,00119 = 1,19 \cdot 10^{-3}.$$

Число проб должно быть не менее 10.

Сравниваем экспериментально дисперсию  $S^2 c \sigma^2$  с образцом, взятым за эталон. Результат оцениваем с помощью статистических критериев – Фишера, Стьюдента, Пирсона.

Экспериментально определяемую дисперсию  $\sigma^2$  рассчитываем по формуле

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum (C_i - \bar{c})^2,$$

где  $n$  – число проб;  $C_i$  – содержание (доля) частиц в каждой пробе;  $\bar{c}$  – среднее значение доли частиц в смеси.

Пусть имеем смесь белых и черных частиц. В 10 пробах из 135 частиц черных оказалось: 28, 30, 35, 20, 23, 27, 28, 25, 22 и 35. Находим среднюю арифметическую концентрацию  $\bar{c}$

$$\bar{c} = \sum c_i / n = 273 / 135 \cdot 10 = 0,202.$$

Найдя концентрацию частиц в каждой пробе, вычисляем

$$S^2 = \frac{1}{10-1} \sum_1^{10} (c_i - 0,202)^2 = 1,334 \cdot 10^{-3}.$$

Однако пробы должны быть случайными. Для этого необходимо соблюдение соотношения

$$Nq(1 - q) > 9. \quad (3)$$

Выясняем, достаточно ли частиц было в наших пробах

$$135 \cdot 0,2 \cdot (1 - 0,2) = 21,6 > 9.$$

По полученным значениям  $\sigma^2$  и  $S^2$  сопоставляем величину  $S^2/\sigma^2$  с табличным значением критерия Пирсона, который равен при двух пробах 1,83 (вероятность 0,05) и 2,96 (вероятность 0,99).

Поскольку цель смешения – перевести упорядоченную систему в случайную, то необходимо доказать, является ли смесь случайной, и определить, какова вероятность этого.

Итак, для случайной смеси

$$\frac{S^2}{\sigma^2} < 1,83 \text{ при вероятности } 0,95;$$

$$\frac{S^2}{\sigma^2} < 2,96 \text{ при вероятности } 0,99.$$

Если  $\frac{S^2}{\sigma^2} < 2,96$ , то вероятность случайной смеси равна 0,001. Эти неравенства справедливы, если проанализировано две пробы. Полученные результаты используем для расчетов.

Индекс смешения вычисляем по формуле

$$I = \sigma^2/S^2.$$

Значение  $I = 0$  соответствует совершенно несмешанной системе; если  $I = 1$ , то система идеально смешана.

Коэффициент неоднородности смеси  $K_c$  рассчитываем по формуле

$$K_c = \frac{1}{q} \sqrt{\frac{\sum(C_i - \bar{c})^2}{n-1}}.$$

В нашем примере

$$I = \frac{1,19 \cdot 10^{-3}}{1,334 \cdot 10^{-3}} = 0,89,$$

т. е. система близка к идеально смешанной

$$K_c = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1,200 \cdot 10^{-2}}{9}} = 0,166 \cdot \sqrt{1,2} = 0,181.$$

Для лучших смесителей  $K_c$  близок к 0,02.

## Вопросы для самоконтроля

1. Что называют смешением полимеров? Расскажите про компоненты смеси.
2. Что называют диффузионным и конвективным смешением?
3. Какие бывают виды принудительной конвекции?
4. Что называют турбулентным и ламинарным смешением?
5. Каково влияние деформации сдвига на качество смешения?
6. Каковы количественные оценки качества смешения?
7. Что называют дисперсионной средой и дисперсной фазой?
8. Что называют индексом смешения?
9. Что называют степенью смешения?
10. Какие бывают виды смешения?
11. Каково назначение концентратов одного из компонентов смешения?
12. Каковы способы повышения эффективности смешения?
13. Как происходит смешение наноразмерных наполнителей?

## **Глава 4. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

### **4.1. Техника безопасности при работе с универсальной испытательной машиной РЭМ-1-А**

Источники опасности при работе на машине РЭМ:

- подвижные элементы привода;
- поражающее действие электрического тока от частей электрооборудования, находящегося под напряжением.

Все вышеперечисленные источники опасности закрыты надежным корпусом и кожухом машины.

Категорически запрещается:

- запускать машину в работу при открытых кожухах корпуса;
- устанавливать образцы в захваты и изымать разрушенные образцы при движении траверсы;
- продолжать проведение испытаний на растяжение при проскользывании образца во вкладышах;
- эксплуатировать машину при появлении постороннего шума, стука и вибраций, повреждении измерительных приборов и сигнальных устройств, выходе значения какого-либо параметра системы или устройства за пределы допустимого;
- проводить работы на незаземленной машине;
- работать на машине, если имеются видимые нарушения изоляции на силовых проводах, при ненадежных электрических соединениях, при неисправных вилке и розетке питания.

В целях обеспечения безопасности оператора в машинах предусмотрена система аварийного отключения при превышении следующих параметров:

- границ перемещения траверсы;
- заданного предельного значения усилия нагружения;
- рабочей температуры двигателя;
- изменения характеристик питающей электросети и внутреннего энергообеспечения;
- при перегреве двигателя.

Вредные производственные факторы, такие как вибрация, тепловыделение, пыль и тому подобное отсутствуют.

*Внимание!* Все монтажные работы и работы, связанные с устранением неисправностей, следует проводить только после отключения прибора от сети питания.

*Условия эксплуатации:*

– машина может быть использована в производственных помещениях и исследовательских лабораториях в различных отраслях промышленности;

– климатическое исполнение машин и категория размещения УХЛ 4.2 согласно ГОСТ 15150.

*Не допускается:*

– эксплуатация машин в одном помещении с агрессивными материалами, пары которых могут оказывать вредное воздействие на машину;

– наведенная вибрация от работающего оборудования;

– перепад температур более чем на 3 °С в течение часа.

#### **4.2. Техника безопасности при работе с прибором для измерения показателя текучести расплава ПТР-ЛАБ-02**

1. При работе с установкой возможны поражение электрическим током и ожоги от соприкосновения с нагретыми деталями установки.

2. Источником, содержащим электрические цепи с опасным напряжением, является блок измерений, блок электроники и МБУ-І.

Источником ожогов являются экструзионная камера, капилляр и поршень, которые могут нагреваться до 673 К (до 400 °С).

3. Электробезопасность при работе с установкой обеспечивается тем, что все токоведущие провода и элементы расположены внутри составных блоков установки и прикосновение к ним в рабочем состоянии полностью исключается.

Заземление установки осуществляется через клемму «земля».

4. Во избежание ожогов при соприкосновении с нагретыми частями установки следует пользоваться рукавицами.

5. Настройку и пробное включение установки разрешается производить только в присутствии преподавателя или ведущего инженера.

6. При промышленной эксплуатации установки в зависимости от вида испытываемых термопластов при их нагревании выделяются летучие вещества.

Потребитель установки определяет, какие конкретно вещества могут выделяться из термопластов при воздействии на них высоких температур, предельно допустимые концентрации (ПДК) этих веществ согласно ГОСТ 12.1.005-7 и устанавливает методы определения их в воздухе рабочей зоны по согласованию с местными органами Госнадзора.

7. Рабочий стол, где эксплуатируется установка, должен быть оборудован местной вытяжной вентиляцией.

8. При работе блок измерения необходимо установить на резиновой прокладке.

9. Очистку и обеззараживание деталей установки необходимо производить в вытяжном шкафу с использованием подходящего растворителя в количестве не более 0,05 кг.

Защитные средства – резиновые химические перчатки.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Издание содержит теоретические сведения, необходимые для успешного освоения обучающимися самых важных и распространенных способов переработки полимеров – экструзии и литья под давлением. Оба метода подразумевают перевод полимера в вязкотекучее состояние и перемещение (течение) его в литьевую форму или экструзионную головку.

Знание реологии и релаксации полимеров позволит создать оптимальный формующий инструмент и обеспечить таким образом получение изделий высокого качества при минимальных затратах.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Виноградов, Г. В.** Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М. : Химия, 1977. – 439 с.

2. **Ермилов, А. С.** Теоретические основы процессов получения и переработки полимерных материалов : курс лекций / А. С. Ермилов ; Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь : Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 159 с. – ISBN 978-5-398-00067-2.

3. **Малкин, А. Я.** Реология: концепции, методы, приложения : пособие / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. – СПб. : Профессия, 2017. – 560 с. – ISBN 978-5-93913-139-1.

4. **Каблов, В. Ф.** Смеси полимеров. Термодинамика, получение, применение [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волжский, 2018. – ISBN 978-5-9948-3103-85. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 2,1 МБ). – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана (дата обращения: 16.10.23).

5. **Кандырин, Л. Б.** Реологические свойства полимеров и композитов на их основе : курс лекций для магистров V курса : в 2 ч. / Л. Б. Кандырин. – М. : ИПЦ МИТХТ, 2005.

6. **Вольфсон, С. И.** Реология и молекулярные характеристики эластомерных композиций : монография / С. И. Вольфсон ; Казан. гос. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КГТУ, 2009. – 196 с. – ISBN 978-5-7882-0708-7.

7. **Милдман, С.** Течение полимеров / С. Милдман ; пер. с англ. канд. физ.-мат. наук Ю. Н. Панова ; под ред. канд. физ.-мат. наук А. Я. Малкина. – М. : Мир, 1971. – 259 с.

8. **Каблов, В. Ф.** Теоретические основы переработки эластомеров, термо- и реактопластов [Электронный ресурс] : учеб.-метод. пособие / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волжский, 2018. – ISBN 978-5-9948-3098-7. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 3 МБ). – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана (дата обращения: 16.10.23).

9. **Ревяко, М. М.** Теоретические основы переработки полимеров : учеб. пособие для студентов по специальностям «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», «Упаковочное производство», «Машины и технология обработки материалов давлением» / М. М. Ревяко, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2009. – 305 с. – ISBN 978-985-434-876-6.

10. **Сутягин, В. М.** Химия и физика полимеров : учеб. пособие / В. М. Сутягин, Л. И. Бондалетова ; Том. политехн. ун-т. – Томск : Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.

11. **Тадмор, З.** Теоретические основы переработки полимеров / З. Тадмор, К. Гогос : пер. с англ. под ред. Р. В. Торнера. – М. : Химия, 1984. – 628 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Глава 1. РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ .....	6
1.1. Простые вязкоупругие жидкости.....	8
1.2. Течение реальных материалов .....	12
1.3. Механизм течения полимеров.....	17
1.4. Зависимость вязкости от температуры и и молекулярной массы .....	18
1.5. Необычные эффекты при течении полимеров .....	21
1.6. Методы изучения реологических свойств .....	25
Лабораторная работа № 1. Определение показателя текучности расплава .....	35
Лабораторная работа № 2. Кривые течения .....	39
Лабораторная работа № 3. Определение энергии активации вязкого течения .....	41
Глава 2. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ .....	45
2.1. Общие закономерности релаксации .....	45
2.2. Изучение релаксационных явлений .....	47
Лабораторная работа № 4. Изучение релаксационных процессов в полимерах .....	53
Глава 3. СМЕШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ.....	57
Лабораторная работа № 5. Определение однородности сыпучих пластмасс по критериям качества смешения.....	62
Глава 4. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ.....	67
4.1. Техника безопасности при работе с универсальной испытательной машиной РЭМ-1-А .....	67
4.2. Техника безопасности при работе с прибором для измерения показателя текучности расплава ПТР-ЛАБ-02 ...	68
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	70
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	71

*Учебное электронное издание*

ПАНОВ Юрий Терентьевич  
ЧИЖОВА Лариса Анатольевна  
РАЩУПКИНА Дарья Андреевна  
и др.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лабораторный практикум

Редактор Е. А. Платонова  
Технический редактор Ш. Ш. Амирсейидов  
Компьютерная верстка Д. В. Лавровой  
Корректор О. В. Балашова  
Выпускающий редактор А. А. Амирсейидова

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ;  
дисковод CD-ROM.

**Тираж 9 экз.**

Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.  
Изд-во ВлГУ  
rio.vlgu@yandex.ru

Институт архитектуры, строительства и энергетики  
кафедра химических технологий  
tpp\_vlgu@mail.ru