

Розроблено модель течії розплаву полімеру і вперше отримано рівняння повної реологічної кривої неньютонівської рідини без емпірических степеневих залежностей. Модель дозволяє вивчати взаємодію в білястінній області течії, це важливо для високошвидкісних процесів екструзії, в умовах дрібносерійного виробництва при частих переналагодженнях і зміні рецептур

Ключові слова: неньютонівська рідина, реологія, модель течії, релаксація, розплав полімеру

Разработана модель течения расплава полимера и впервые получено уравнение полной реологической кривой неньютоновской жидкости без эмпирических степенных зависимостей. Модель позволяет изучать взаимодействие в пристенной области течения, это важно для высокоскоростных процессов экструзии, в условиях мелкосерийного производства при частых переналадках и смене рецептур

Ключевые слова: неньютоновская жидкость, реология, модель течения, релаксация, расплав полимера

МОДЕЛЬ ТЕЧЕНИЯ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА

В. В. Леваничев

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра системной инженерии

Восточноукраинский национальный

университет им. В. Даля

кв. Молодёжный, 20а, г. Луганск,

Украина, 91034

E-mail: levanichev@yandex.ru

1. Введение

Развитие моделей течения расплавов полимеров идет в направлении расширения используемых физических характеристик для прогнозирования технологических свойств полимерных материалов по результатам анализа реологической кривой.

Можно выделить следующие общепринятые модели:

- степенной закон и полиномиальное уравнение, модели позволяют определить вязкость при скоростях сдвига близких к нулю [1, 2];
- модели Bueche-Harding [3], Ellis fluid model, Carreau model, Cross model, дополнительно включают время релаксации полимера и константу вязкости при низких и высоких скоростях сдвига;
- Cross-WLF модель [4], где вместо времени релаксации введено критическое напряжение сдвига, при котором происходит переход к ньютоновскому течению в области высоких скоростей сдвига.

В связи с созданием различных композиций и со-полимеров, развитием технологических добавок, появилась задача создания моделей течения учитывающих скольжение на стенке канала [5 – 7].

Интересно отметить, что модели, учитывающие скольжение на стенке канала, также используют степенной закон, то есть характер зависимости сохраняется, но процесс течения, анализируемые параметры и эпюра скоростей потока расплава, при таком подходе, значительно изменяются.

2. Описание исследования

Предлагается следующий механизм (модель) течения неньютоновской жидкости. Прежде всего, поскольку полимерные цепи находятся во взаимном зацеплении, в установившемся режиме всегда развивается пробковый характер течения. То есть вза-

имоспутанность макромолекул блокирует развитие плавной эпюры скоростей от нуля на стенке канала до максимума в центре и эпюра имеет телескопический характер [8]. Во всяком случае, это касается размеров каналов современного экструзионного оборудования и реометров.

Можно выделить пристенный слой молекулы которого сжаты и практически не релаксируют и центральный слой (пробка) который скользит по пристенному слою. Центральный слой сжимаем и обладает упругостью. Взаимодействие происходит по макронеровностям и сегментам молекул которые выступают из спутанного клубка и адгезируют с молекулами пристенного слоя. Участок, где происходит взаимодействие, можно назвать низковязким межслоем (рис. 1).



Рис. 1. Фотография среза пристенной области течения

Пристенная область (оттенки черного и темно коричневого цвета) состоит из трех областей: 1 – область контакта расплава с дюзой, пристенный слой, 2 – область низковязкого расплава, 3 – область расплава с нормальной вязкостью, центральный, 4 – промывочный компаунд белого цвета.

Макронеровности (пучки, сгустки молекул) характеризуются высотой H и углом наклона α . Микронеровности – выступающие сегменты молекул, в данной модели не учитываются, но предполагается их нали-

чие и влияние на параметры течения. Схема течения представлена на рис. 2.

Взаимодействие и течение происходит следующим образом:

1. Ньютоновская область высокой вязкости – скорость движения V_t небольшая и макронеровности и сегменты молекул центрального слоя успевают почти полностью релаксировать, межмолекулярная связь полностью восстанавливается, поэтому нет заметного снижения вязкости.

2. Неньютоновская область, когда скорость релаксации V_r и скорость течения V_t близки, то есть макронеровности не успевают релаксировать, но уже передвинулись на новый выступ, здесь заметно уменьшается μ - длина линии, где соприкасаются молекулы центрального и пристенного слоев, поэтому наблюдается снижение вязкости.

3. Ньютоновская область низкой вязкости – скорость движения увеличивается настолько, что молекулы не успевают релаксировать и войти в зацепление, то есть взаимодействие происходит как бы по верхней части макронеровности, таким образом вязкость стабилизируется.

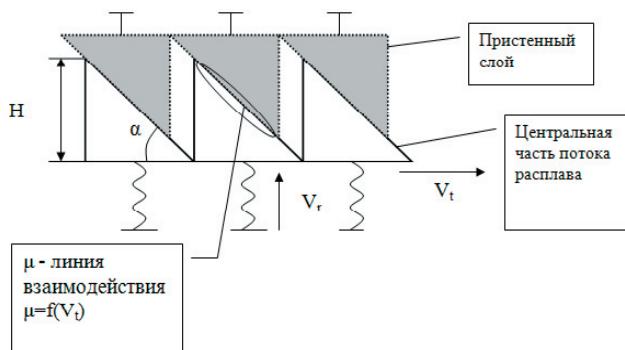


Рис. 2. Модель течения расплава полимера

Собственно структуру поверхности расплава, то есть геометрию взаимодействующих макронеровностей, можно видеть на выходе из головки, поскольку прямоугольный профиль скоростей сохраняется при выходе расплава из формующего канала [9, 10].

В результате анализа движения центрального слоя получено уравнение:

$$\mu = \frac{H}{\sin \alpha} - \frac{H}{\frac{V_r}{V_t * \operatorname{tg} \alpha} + 1}. \quad (1)$$

Следует отметить, что при переходе от плоской модели к объемному течению, параметр μ можно рассматривать как вязкость.

3. Анализ результатов

Впервые получено уравнение полной реологической кривой неньютоновской жидкости на основе физической модели без эмпирических степенных зависимостей.

Уравнение позволяет рассчитать константы вязкости и точки перехода между областями течения:

- при низких скоростях сдвига:

$$\mu_0 = \frac{H}{\sin \alpha}; V_{t1} = \frac{V_r}{5 * \operatorname{tg} \alpha};$$

- при высоких скоростях сдвига:

$$\mu_\infty = \frac{H}{\sin \alpha} - H; V_{t2} = \frac{V_r}{0,005 * \operatorname{tg} \alpha}.$$

При угле $\alpha \sim 0$ моделируется ньютоновское течение, то есть реализуется сдвиг слоев без релаксации.

Можно провести аналогию предлагаемой модели с турбулентным течением жидкости, макронеровности в пристенной области являются поперечными вихреобразованиями проникающими в центральную часть турбулентного потока жидкости, угол α и высота H по сути характеристики вихря.

Модель связывает релаксацию напряжений в полимере с характеристиками течения (табл. 1)

Таблица 1

Параметры модели для реологической характеристики LDPE при различных температурах

Параметр	Модель 1 (170°C)	Модель 2 (230°C)
α , град	82	70
V_r м/с	0,05	0,07
H , Па·с	5000	700
μ_0	5049	745
μ_∞	49	45
V_{t1}	0,0014	0,0051
V_{t2}	1,4128	5,1054

Скорость пробкового течения V_t можно преобразовать в привычную скорость сдвига по формуле: $\gamma = 3800 * V_t$.

Зависимость константы H от температуры может быть определена по уравнению WLF.

В результате периодической релаксации макронеровностей расплава возникают колебания, причем их частота растет с повышением скорости течения. Можно предположить, что при их совпадении с частотой температурных колебаний молекул, возникает резонанс и наблюдается явление дробления поверхности экструдата.

Зная изменение эффективной площади взаимодействия и реологическую кривую, можно рассчитать силу вязкого трения

Анализ показывает, что на участке снижения вязкости, уменьшение эффективной площади контакта происходит быстрее, чем увеличивается напряжение сдвига, поэтому сила вязкого трения уменьшается (рис. 3).

Модель требует дальнейшего развития. Параметры h , f , H и α характеризуют силу взаимодействия между слоями и зависят от межмолекулярного взаимодействия, температуры, разветвленности полимера, молекулярной массы, размеров выступающих сегментов макромолекул. Поэтому требуется дальнейшая привязка модели к молекулярным характеристикам полимера.

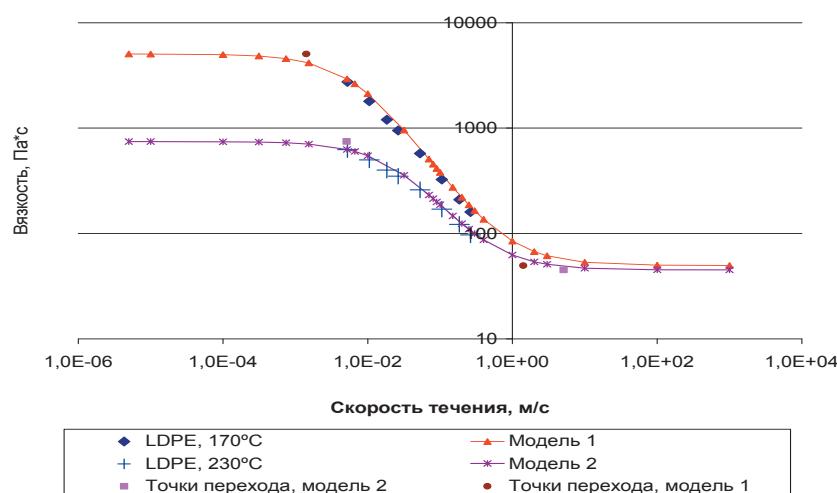


Рис. 3. Реологические характеристики LDPE при различных температурах и аппроксимация уравнением (1) с параметрами согласно табл. 1

4. Выводы

1. Неньютоновское поведение расплавов полимеров связано со сложной геометрией течения, спутанностью макромолекул и упругостью высокомолекулярной жидкости.

2. Впервые получено уравнение полной реологической кривой неньютоновской жидкости на основе физической модели без эмпирических степенных зависимостей.

3. Модель позволяет изучать взаимодействие в пристенной области течения, это важно для высокоскоростных процессов экструзии, в условиях мелкосерийного производства при частых переналадках и смене рецептур.

Литература

- Michaeli, W. Extrusion dies for plastics and rubber: design and engineering computations [Текст] / Hanser Publishers, Munich, 1992. - 340c.
- Виноградов, Г.В. Реология полимеров [Текст] / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. - М.: Химия, 1977. -434с.
- Чанг, Д. Реология в процессах переработки полимеров [Текст] : пер. с англ. / под ред. Г.В. Виноградова и М.Л. Фридмана.- М.: Химия, 1979.-368с.
- Altinkaynak, A. Melting in a Single Screw Extruder: Experiments and 3D Finite Element Simulations [Текст] / A. Altinkaynak, M. Gupta, M.A. Spalding, S.L. Crabtree // Журн. International Polymer Processing XXVI - ч.2., 2011.- С.182-196.
- Раувендаль, К. Экструзия полимеров [Текст] / пер. с англ., под ред. А.Я. Малкина – СПб.: Профессия, 2008. - 768с.
- Effect of micro-viscosity and wall slip on polymer melt rheology inside micro-channel [Электронный ресурс]/ C. Weio, S. Yaqi-ang, L. Chunqian, L. Qian, S.Changyu/ Материалы конференции ANTEC 2011.- Режим доступа: <http://www.plasticsengineering.org/polymeric/node/4897/> - 2011г.-Загл. с экрана.
- Wall slip of molten high density polyethylene [Электронный ресурс]/ S. G. Hatzikiriakos, J. M. Dealy / Department of Chemical Engineering, McGill University - Режим доступа http://www.chem.mtu.edu/~fmorriso/cm4655/Hazikiriakos_Dealy.pdf/ - 1991г.-Загл. с экрана.
- Единство динамики и механизмов возникновения вихрей турбулентности и вихрей Бенара [Электронный ресурс] / Агентство научно-технической информации.- Режим доступа: <http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/4917.html/> - 1.04.2003г.-Загл. с экрана.
- Дядичев, В.В. Методика описания реологии расплава полимера в широком диапазоне скоростей сдвига [Текст]/ В.В. Дядичев, В.В. Леваничев, Т.М. Терещенко// Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у машинобудуванні: Зб. наук. пр. ч. 2.- Луганськ: вид-во СНУ ім. В.Даля, 2003.- С.68-72.
- Тагер, А.А. Физико-химия полимеров [Текст] / А.А. Тагер. Изд. 4-е, – М.: Научный мир. 2007.- 576с.