

УДК 678.067.5:532.135

Т. Н. Теряева

ТЕЧЕНИЕ ПРЕМИКСОВ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕПЛОВЫХ И СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ

Современная технология переработки реактопластов в изделия предполагает использование метода литья под давлением, отличающегося от компрессионного и литьевого прессования большей производительностью, возможностью полной автоматизации процесса, и, как следствие, более высоким качеством формуемых изделий. Наиболее полно исследован процесс литья под давлением фенопластов, что позволило сформулировать требования к технологическим свойствам литьевых реактопластов: они должны иметь малую вязкость расплава и высокую скорость отверждения связующего [1]. Премиксы или ВМС отвечают этим требованиям, т. к. связующее – ненасыщенная полиэфирная смола, при комнатной температуре представляет собой жидкость, а процесс отверждения, инициируемый перекисью бензоила (ПБ) или другими инициаторами радикальной полимеризации, протекает с высокой скоростью. Формование изделий литьем под давлением делает премиксы в полной мере конкурентоспособным с инженерными термопластами, такими как ПА, ПБТ, ПФС.

В отличие от прессования при литье под давлением происходит деформация материала при высоких скоростях сдвига, что оказывает влияние,

как на характер процесса течения, так и на свойства материала.

Особенности течения зависят, во-первых, от состава премикса, содержащего гибридный наполнитель (каолин и стекловолокно), во-вторых, от условий процесса деформирования материала, особенностями которого при литье под давлением является действие нестационарных тепловых и силовых полей, в-третьих, процесс течения сопровождается химической реакцией, приводящей к увеличению молекулярной массы полимера, изменению структуры, и, следовательно, свойств.

В данной работе представлены результаты исследования процесса течения премикса в условиях литья под давлением.

В качестве объекта исследования взят премикс марки ПСК-5Н (МРТУ 6-11-96-74, ТУ 6-48-0204983-9-90), который может перерабатываться методами прессования и литья под давлением [2].

Процесс течения премикса изучался на промышленной установке, включающей в себя поршневую литьевую машину с объемом впрыска 32 см³ и литьевой блок [3]. По результатам эксперимента определяли: напряжение (τ) и скорость сдвига ($\dot{\gamma}$) у стенки канала, температуру в массе материала непосредственно после его истечения из сопла или литниковых каналов,

Таблица 1. Влияние условий течения на содержание связующего в образцах премикса

| Диаметр канала, мм | Давление на материал, МПа | Температура стенок канала, °С | Температура материального цилиндра, °С | Содержание связующего, % масс. |
|----------------------|---------------------------|-------------------------------|--|--------------------------------|
| Исходный материал | - | - | - | 41±0,5 |
| Материал после сопла | 87,3 | - | 20 | 42±0,5 |
| 5 | 39,6 | 20 | 20 | 43±0,5 |
| 5 | 87,3 | 20 | 20 | 43±0,5 |
| 5 | 42,8 | 100 | 20 | 43±0,5 |
| 5 | 87,3 | 100 | 20 | 43±0,5 |
| 5 | 39,6 | 20 | 95 | 43±0,5 |
| 5 | 92,5 | 20 | 95 | 43±0,5 |
| 5 | 42,2 | 100 | 95 | 43±0,5 |
| 5 | 81,5 | 100 | 95 | 43±0,5 |
| 2 | 37,0 | 20 | 20 | 41±0,5 |
| 2 | 197,5 | 20 | 20 | 41±0,5 |
| 2 | 53,0 | 100 | 20 | 41±0,5 |
| 2 | 121,5 | 100 | 20 | 41±0,5 |
| 2 | 44,7 | 20 | 95 | 41±0,5 |
| 2 | 118,8 | 20 | 95 | 41±0,5 |
| 2 | 44,7 | 100 | 95 | 41±0,5 |
| 2 | 124,5 | 100 | 95 | 41±0,5 |

содержание связующего в пробе методом экстракции спирто-ацетоновой смесью в аппаратах Сокслета.

Обработку полученных данных проводили с помощью электронных таблиц Microsoft Excel [4].

Исследование процесса отверждения премикса в динамическом режиме показало, что температура материала в процессе течения по литниковой системе и заполнения формы не должна превышать 70 °С [5]. В противном случае резкое увеличение скорости реакции отверждения связующего вследствие разложения инициатора ПБ может привести к предварительному отверждению в материальном цилиндре или каналах формы.

Температура материала при переработке премиксов преимущественно зависит от температуры пластикации и стенок литниковых

каналов (формы), напряжения деформирования и будет определять вязкость материала и скорость реакции отверждения связующего. Для оценки возможности отверждения материала при продавливании через сопло и литниковые каналы проведено определение содержания связующего в образцах материала, полученных на литьевой машине поршневого типа при использовании литьевого блока. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что в исследованных условиях (изменение температуры канала от 20 до 100 °С, давления литья от 40,0 до 192,5 МПа, размеров канала от 2 до 5 мм) содержание связующего остаётся практически постоянным и равно 42 ± 1 %, что позволяет сделать заключение об отсутствии реакции отверждения в процессе течения премикса.

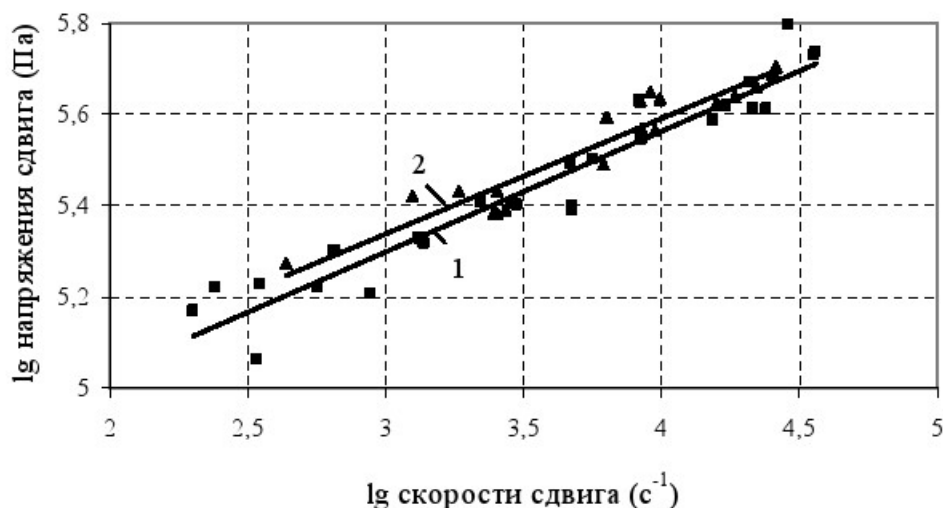


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при течении премикса через круглые и прямоугольные каналы с температурой стенки 20 °С (без нагрева в материальном цилиндре литьевой машины): 1 – прямоугольные каналы; 2 – круглые каналы.

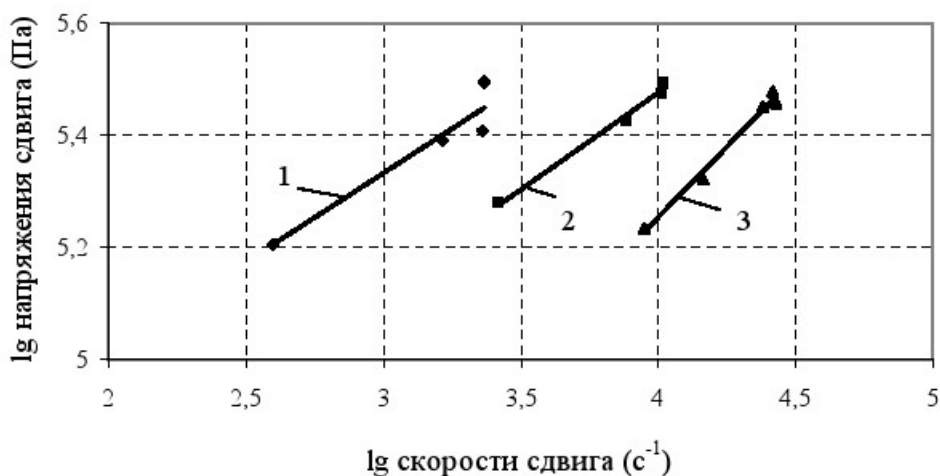


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при течении премикса через каналы круглой формы при температуре стенок канала 120 °С (без нагрева в материальном цилиндре литьевой машины): канал Ø 5 мм; 2 – канал Ø 3 мм; 3 – канал Ø 2 мм.

Для объяснения полученных результатов были проведены исследования процесса деформирования премикса в условиях процесса литья под давлением.

Примеры полученных экспериментальных данных представлены на рис. 1, 2.

Приведённые данные показывают, что процесс течения премиксов удовлетворительно аппроксимируется степенным уравнением

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

где k – коэффициент, зависящий от температуры (константа консистенции); n – константа (индекс течения).

Результаты обработки данных приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 позволяет утверждать, что показатели степенного уравнения, описывающего течение премикса, зависят, прежде всего, от температуры материального цилиндра литьевой машины и, соответственно, материала.

При комнатной температуре (20 °С) премикс находится в вязко-текущем состоянии и способен к течению при тех же напряжениях сдвига, которые реализуются и при более высоких температурах. Размеры канала в этом случае практически не оказывают влияния на характер течения – постоянные степенного уравнения инвариантны относительно диаметра круглых каналов и высоты, ширины прямоугольных. Это указывает на стержневой характер течения премикса в

данных условиях. Изменение формы канала оказывает влияние, как на константу консистенции (снижается на 16 % для прямоугольных каналов), так и на индекс течения (увеличивается на 5 %).

С увеличением температуры стенки канала (литьё в обогреваемую форму) снижается коэффициент консистенции в 5-20 раз, индекс течения, наоборот, возрастает на 15-200%. Увеличение диаметра канала приводит к возрастанию k и снижению n , что объясняется условиями прогрева материала в канале – чем меньше диаметр, тем быстрее и до более высокой температуры прогревается материал, что приводит к уменьшению вязкости материала и, соответственно, коэффициента консистенции. С возрастанием температуры литьевой формы влияние размеров канала на исследуемые величины уменьшается. Отмеченная особенность течения премикса в данном режиме – влияние размеров канала на зависимость τ от $\dot{\gamma}$ – указывает на стержневой режим движения и наличие проскальзывания материала относительно стенки канала [6]. Увеличение скорости сдвига способствует снижению эффекта пристенного скольжения, о чём свидетельствует сходящийся характер анализируемых зависимостей.

Предварительный нагрев премикса в материальном цилиндре приводит к снижению значений k и возрастанию n .

Таблица 2. Значения коэффициентов степенного уравнения, описывающего течение премикса при различных условиях

| Температура материального цилиндра, °С | Температура стенок канала, °С | Размеры сечения канала, мм | k , Па с ⁿ | n | r/S^* |
|--|-------------------------------|----------------------------|-------------------------|--------|-------------|
| 20 | 20 | ∅ 5, 3, 2 | 38124 | 0,2522 | 1,00/0,2 |
| 20 | 20 | 5×2,5 2×1,5 2,5×1,2 | 31960 | 0,2649 | 0,96/0,18 |
| 20** | 20** | ∅ 5, 3, 2 | 75318 | 0,1734 | 0,98/0,26 |
| 20 | 85 | ∅ 5 | 56790 | 0,2153 | 0,96/0,18 |
| 20 | 85 | ∅ 3 | 12670 | 0,3627 | 0,96/0,07 |
| 20 | 85 | ∅ 2 | 1714 | 0,5466 | 0,96/0,08 |
| 20 | 100 | ∅ 5 | 7365 | 0,5026 | 0,92/0,103 |
| 20 | 100 | ∅ 3 | 1851 | 0,3139 | 0,96/0,06 |
| 20 | 100 | ∅ 2 | 3826 | 0,4335 | 0,95/0,07 |
| 20 | 120 | ∅ 5 | 23940 | 0,3176 | 0,93/0,11 |
| 20 | 120 | ∅ 3 | 12440 | 0,3449 | 0,99/0,03 |
| 20 | 120 | ∅ 2 | 1724 | 0,5043 | 0,95/0,08 |
| 20 | 100 | 5×2,5 | 12000 | 0,3695 | 0,98/0,06 |
| 20 | 100 | 3×1,5 | 5809 | 0,4219 | 0,965/0,10 |
| 20 | 100 | 2,5×1,2 | 2252 | 0,4958 | 0,953/0,11 |
| 95*** | 100 | ∅ 2 | 238 | 0,487 | 0,921/0,095 |
| 95*** | 20 | ∅ 5, 3, 2 | 18400 | 0,2569 | 0,947/0,15 |

* - r - коэффициент корреляции, S - среднее квадратичное отклонение от линии регрессии по скорости сдвига ($\dot{\gamma}$).

** - материал со сроком хранения больше гарантийного (10 месяцев).

*** - температура материала на выходе из материального цилиндра 60 °С.

Таблица 3. Константы уравнения 2

| Температура материального цилиндра, °C | Температура формы (стенки канала), °C | b_0 | b_1 | R^2 |
|--|---------------------------------------|---------|---------|--------|
| 20 | 20 | 4,5046 | -0,7351 | 0,9892 |
| 20 | 85 | 4,9346 | -0,8612 | 0,949 |
| 20 | 100 | 5,03067 | -0,9592 | 0,9609 |
| 20 | 120 | 5,045 | -0,9078 | 0,9712 |
| 60 | 100 | 4,6767 | -1,03 | 0,975 |
| 95 | 100 | 5,3892 | -1,003 | 0,9948 |

R^2 – коэффициент детерминированности

На эти показатели также влияет срок хранения материала – превышение допустимого времени хранения вызывает изменение обеих констант: возрастание вязкости материала почти в 2 раза и снижение индекса течения примерно в 1,5 раза. Отмеченное изменение показателей связано с изменением вязкости и структуры материала при хранении вследствие протекания реакции отверждения.

Исследование зависимости эффективной вязкости расплава ($\mu_{эфф}$) премикса от скорости сдвига, температуры материального цилиндра и формы показало, что она удовлетворительно аппроксимируется уравнением:

$$\lg \mu_{эфф} = b_0 + b_1 \lg \gamma \quad (2)$$

Значения констант уравнения 2 приведены в табл. 3.

Из приведённых данных видно, что отсутствие предварительного нагрева премикса в материальном цилиндре литьевой машины перед впрыском практически обеспечивает инвариантность зависимости вязкости от температуры канала и размеров поперечного сечения (рис. 3), которая в общем случае описывается уравнением:

$$\lg \mu_{эфф} = 4,9521 - 0,8632 \lg \dot{\gamma}$$

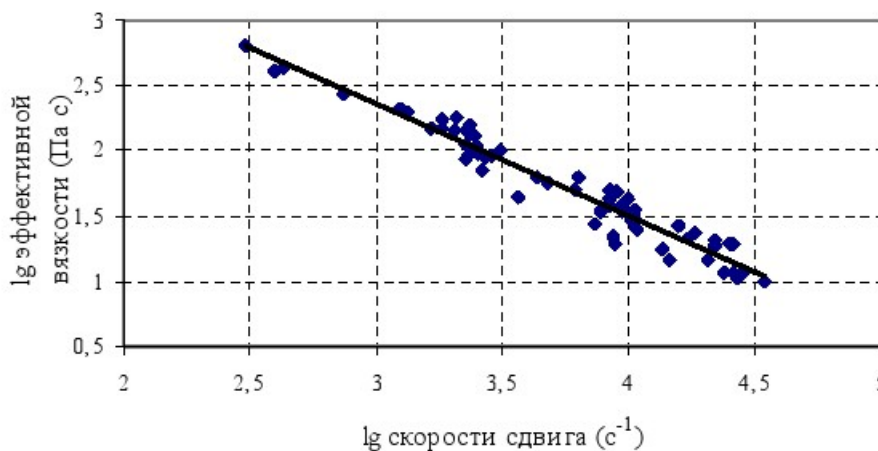


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости премикса от скорости сдвига при течении через каналы круглой формы (без нагрева в материальном цилиндре литьевой машины)

$$(R^2=0,9461) \quad (3)$$

Это косвенно подтверждает стержневой характер течения премикса в литниковых каналах.

Предварительный нагрев в материальном цилиндре вызывает изменение температуры массы премикса и, как следствие, изменение характеристик зависимости вязкости от скорости течения.

На температуру материала при литье под давлением оказывает влияние не только температура материального цилиндра, формы, но и диссипативные потери тепла при течении по каналам и полости литьевой формы.

Результаты измерений среднемассовой температуры материала приведены на рис. 4, 5 и показывают, что в процессе течения премикса происходит процесс теплопередачи и диссипативный разогрев материала. На это указывает изменение характера зависимости для каналов с различной температурой стенки.

Абсолютный прирост температуры материала составлял от 5 до 30 °C в зависимости от условий реализации процесса деформирования.

Для каналов с температурой стенки 20 °C наблюдается увеличение средней температуры экструдата при возрастании потерь давления на канале (рис. 4), что объясняется диссипацией

механической энергии.

При течении премикса по каналам с температурой 95, 100, 120 °С (рис. 5) наблюдается обратная картина – средняя температура экструдата снижается с увеличением потерь давления и, соответственно, скорости течения. В этом случае температура экструдата будет определяться двумя процессами – теплообменом со стенкой канала, имеющей более высокую температуру, чем материал, и диссипацией механической энергии. Вклад составляющей второго процесса в данном случае будет меньшим, т.к. стержневой режим течения сопровождается

проскальзыванием относительно стенки канала, что вызывает уменьшение сопротивления течению. Прогрев материала и связанный с ним рост средней температуры экструдата определяется временем контакта материала с нагретыми стенками канала – при увеличении перепада давления уменьшается время истечения и пребывания премикса в канале, что приводит к уменьшению количества тепла, получаемого материалом.

При значительных потерях давления на канале (порядка 20 МПа) разогрев материала практически не зависит от температуры стенки канала, что

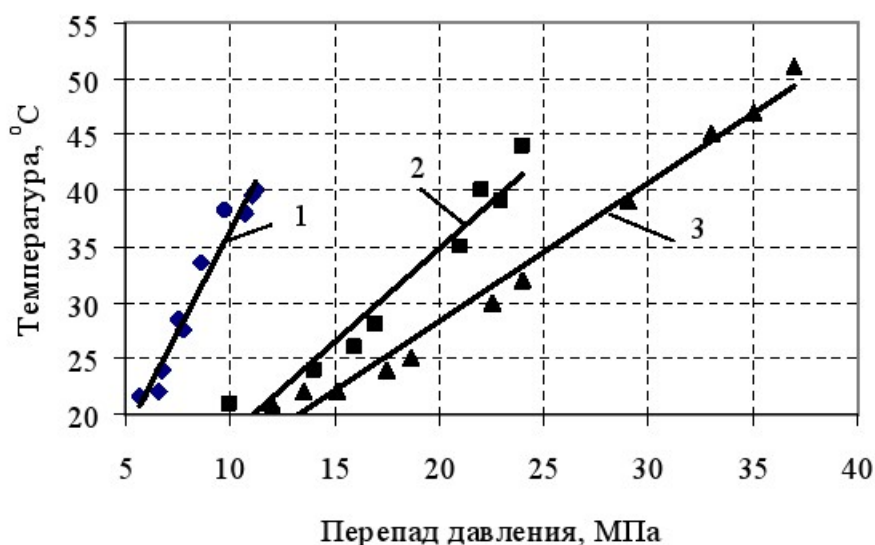


Рис. 4. Зависимость средней температуры массы премикса от перепада давления при температуре стенок круглых каналов и цилиндра 20 °С.

1- канал Ø 5 мм; 2 – канал Ø 3 мм; 3 – канал Ø 2 мм.

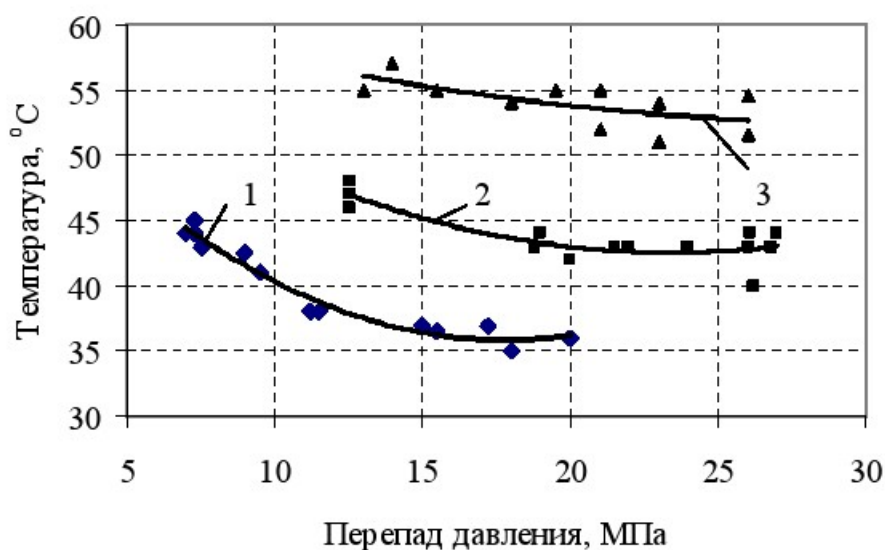


Рис. 5. Зависимость средней температуры массы премикса от перепада давления при температуре стенок круглых каналов 120 °С и цилиндра 20 °С.

1- канал Ø 5 мм; 2 – канал Ø 3 мм; 3 – канал Ø 2 мм.

объясняется отсутствием теплообмена при течении премикса.

Разогрев премикса при продавливании его через сопло в исследованном диапазоне давлений литья (20-140 МПа) во всех случаях составлял 6-7 °С, что говорит только о диссипативном нагреве материала.

При реализации всех исследованных режимов средняя температура экструдата не превышает 70 °С, что исключает возможность отверждения премикса в массе.

ВЫВОДЫ

Процесс течения премиксов в литниковых каналах удовлетворительно описывается степенным уравнением, показатели которого определены для каналов круглой и прямоугольной формы.

Показатели степенного уравнения

инвариантны относительно размеров канала и незначительно изменяются с изменением формы канала температуре деформирования 20°С. При течении через обогреваемые каналы пластицированного премикса оба показателя изменяются в зависимости от температурных условий литья и размеров канала.

Характер движения премикса по литниковым каналам является стержневым и сопровождается в определённых условиях проскальзыванием относительно стенок каналов.

Эффективная вязкость премикса уменьшается с увеличением скорости сдвига и практически не зависит от размеров канала при отсутствии нагрева в материальном цилиндре.

Температура массы премикса при литье под давлением определяется давлением литья, температурой материального цилиндра, формы, размерами и формой канала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы технологии переработки пластмасс: учеб. для вузов / С.В. Власов [и др.]. - М.: Химия, 2004. - с. 465
2. Будников, Д.О. Полимерные композиционные материалы: достоинства, проверенные практикой. Электротехнический рынок, № 5, 2006. - с. 24-25.
3. Бельник, П.Р. Расчёт разводящих каналов литниковых форм. Пластические массы, 1976, № 6, с. 29-32.
4. Ларсен, Рональд, У. Инженерные расчёты в Excel: Пер. с англ. - М.: Изд. дом «Вильямс», 2004. - 544 с.
5. Теряева, Т.Н. Теплофизические методы определения технологических параметров переработки премиксов // Т.Н. Теряева, П.Г. Алексеев, В.М. Мелёхин // Пластические массы, №1, 1977, с. 44-46.
6. Леонов, А. И. Основы переработки реактопластов и резин методом литья под давлением / А. И. Леонов, Н. И. Басов, Ю. В. Казанков - М.: Химия, 1977. - 216 с.

□ Авторы статьи

Теряева
Татьяна Николаевна, доктор техн.
наук, доцент, зав. каф. технологии
переработки пластических масс
КузГТУ.
e-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru

УДК 678.6-1-02

Т.Н. Теряева

ИЗМЕНЕНИЕ ДЛИНЫ СТЕКЛОВОЛОКНА В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ МАТРИЦЫ

Стеклопластики преимущественно получают на основе ненасыщенных полиэфирных смол, которые имеют хорошую совместимость со стекловолокном, относительно низкую стоимость, технологичны в процессе переработки. Одной из разновидностей композиционных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол являются премиксы, представляющие собой тестообразные композиции, содержащие

гибридный наполнитель – минеральный порошок и рубленое стекловолокно. Премиксы в настоящее время всё чаще используются для изготовления литьём под давлением корпусных деталей электротехнического назначения вместо фенопластов [1, 2].

Размеры и содержание стекловолокна преимущественно определяют прочностные характеристики изделий [3]. Обычно