

В.М. ШАПОВАЛОВ

МЕХАНИКА
ЭЛОНГАЦИОННОГО
ТЕЧЕНИЯ
ПОЛИМЕРОВ



В.М. ШАПОВАЛОВ

МЕХАНИКА ЭЛОНГАЦИОННОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2007

УДК 532.135
ББК 22.253
Ш 24

Шаповалов В. М. **Механика элонгационного течения полимеров.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 176 с. — ISBN 978-5-9221-0866-9.

В книге с единых позиций рассматривается математическое моделирование базовых технологических процессов переработки полимеров. Анализируются стационарные и нестационарные продольные течения неньютоновских жидкостей в изотермических и неизотермических условиях. Представлены решения задач, связанных с элонгационным течением полимеров. Обнаружены и подробно описаны новые физические эффекты при течении неньютоновских жидкостей.

Предназначена научным сотрудникам, специалистам химической, машиностроительной и приборостроительной промышленности, может быть использована преподавателями вузов при составлении курсов лекций по теоретическим основам переработки полимеров и теплофизике.

Табл. 2. Ил. 75. Библиогр. 285 назв.

Научное издание

ШАПОВАЛОВ Владимир Михайлович

МЕХАНИКА ЭЛОНГАЦИОННОГО ТЕЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Редактор *А. Г. Мордвинцев*

Оригинал-макет: *А. А. Пярнпуу*

Оформление переплета: *Н. В. Гришина*

Подписано в печать 10.07.07. Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 11. Уч.-изд. л. 12,1. Тираж 100 экз. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»

МАИК «Наука/Интерпериодика»

117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90

E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;

http://www.fml.ru

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ОАО «Ивановская областная типография»
153008, г. Иваново, ул. Типографская, 6
E-mail: 091-018@admetnet-ivanovo.ru

ISBN 978-5-9221-0866-9



9 785922 108669

ISBN 978-5-9221-0866-9

© ФИЗМАТЛИТ, 2007

© В. М. Шаповалов, 2007

Оглавление

Предисловие	5
Глава 1. Механика формования полимерных систем	8
1.1. Математическое моделирование процессов течения полимеров	8
1.2. Производство ориентированной полимерной пленки	9
1.2.1. Методы получения плоских пленок (10). 1.2.2. Структурные изменения при формовании пленок (12). 1.2.3. Теоретические исследования теплообмена при формовании и ориентационной вытяжке полимерных пленок (15). 1.2.4. Коэффициент теплообмена при формовании пленки (17). 1.2.5. Реодинамика формования плоских полимерных пленок (18). 1.2.6. Теоретические исследования охлаждения пленки на барабане (20).	
1.3. Состояние исследований в области получения профилированных волокон	22
1.3.1. Математическое моделирование процесса формования профилированных волокон (24).	
1.4. Вопросы контроля реологических свойств полимеров в условиях растяжения	29
1.5. Упрощения в постановке задач механики неньютоновских жидкостей	32
Глава 2. Продольное течение плоской струи	35
2.1. Реодинамика элонгационного течения плоской полимерной струи при вытяжке пленки	35
2.2. Неизотермическая вытяжка плоской аномально вязкой пленки	40
2.3. Влияние собственного веса жидкости на течение вертикальной струи	45
2.3.1. Аномально вязкая (степенная) жидкость (46). 2.3.2. Жидкость максвелловского типа (48). 2.3.3. О бесфильтрном формовании (50). 2.3.4. Нестационарное течение вязкой жидкости (53).	
2.4. Остаточное течение жидкости на валке	55
2.5. Нанесение высоковязкой жидкости на движущуюся подложку	60
2.6. Вытяжка полимерной пленки на валковых устройствах с учетом сил трения о поверхность вала	68
2.6.1. Элонгационное течение вязкоупругой струи в условиях внешнего трения. Эффект stick-slip (залипание-проскальзывание) (73).	
2.7. Саморазогрев при растяжении аномально вязкого цилиндра в теплопроводной среде	82

2.8. Термическое взаимодействие в системе валок — плоская полимерная заготовка	88
2.8.1. Температурное поле в рабочей фазе процесса (89). 2.8.2. Температурное поле вала в фазе холостого пробега (93). 2.8.3. Численный анализ решения (93).	
Глава 3. Элонгационное течение свободной струи в условиях поперечного действия сил собственного веса	99
3.1. Уравнения равновесия свободной струи жидкости	99
3.1.1. Течение упруговязкой жидкости (101). 3.1.2. Неизотермическое течение аномально вязкой жидкости (107). 3.1.3. Влияние капиллярных сил (108).	
3.2. Исследование устойчивости	110
3.2.1. Дискретизация уравнений (113). 3.2.2. Результаты численного решения (116). 3.2.3. Влияние теплообмена на нестационарные режимы течения (121). 3.2.4. Динамические режимы течения упруговязкой жидкости (131).	
3.3. Экспериментальное исследование свободной струи	137
3.4. Основные результаты	139
Глава 4. Стационарное элонгационное течение некруглой струи с учетом действий капиллярных сил	142
4.1. Анализ напряжений	142
4.1.1. Применение принципа суперпозиции для анализа поля скоростей в зоне формирования (145). 4.1.2. Кинетическое уравнение формоизменения профилированного волокна (146).	
4.2. Автомодельное решение для безынерционного случая	147
4.2.1. Регулярный режим формоизменения (150). 4.2.2. Оценка сил инерции (153). 4.2.3. Анализ математической модели изохорического течения под действием капиллярных сил (154).	
4.3. Конфигурация волокна в условиях застывания	156
4.3.1. Математическая модель неизотермического формирования профилированного волокна (156). 4.3.2. Модель изотермического формирования (160).	
Литература	163

Предисловие

Течения растяжения давно и прочно заняли место основного элемента в таких важных областях техники и технологии, как двигатели внутреннего сгорания и топочные устройства, где они используются при распыливании жидкостей форсунками. Столь же важную роль эти течения играют в таких широко распространенных технологических процессах, как струйное резание, гранулирование, кондиционирование, пылеочистка, охлаждение, распыливание инсектицидов в сельском хозяйстве, сушка и окраска распыливанием. Производство искусственных, синтетических и стеклянных волокон и пленок составляет важную часть современной химической технологии. Струйные и пленочные течения неньютоновских жидкостей играют весьма важную роль в экспериментальной реологии. На основе наблюдения распространения и распада струй создаются методы измерения поверхностного натяжения.

Струи используются для абсорбирования и увлечения газов, для отвода тепла, как средство борьбы с пожарами и для дождевания.

В последние годы появились и новые «экзотические» области применения свободных струйных и пленочных течений в технике. В связи с катастрофическими последствиями аварий танкеров появляются работы о растекании нефтяных пленок по спокойной водной поверхности при действии сил веса, поверхностного натяжения и вязкости и о влиянии на такие пленки волн. Подобные вопросы решаются также в связи с новым технологическим методом производства листового стекла — флоат-процессом Пилкингтола. Создание современных печатающих устройств привело к использованию струй капельной жидкости (чернил) в принтерах. Все большее применение находят тонкие струи металлов в литейном производстве при получении проволоки, дроби и т. п. Новые методики диагностики в урологии также основаны на исследовании динамики распада струй. Своеобразное применение находит эффект гиперустойчивости растягиваемых нитей, обнаруженный Тейлором. Он лежит в основе способа получения направленно-армированных пластмасс, когда жидкая эмульсия полимер-полимер продавливается через сходящийся насадок и капли дисперсной фазы превращаются в систему тончайших армирующих нитей. Этот же эффект играет важную роль в повышении устойчивости вытянутых капель дисперсной фазы в эмульсиях. В производстве минеральной ваты жидкие струи отрываются от слоя жидкости на поверхности вращающегося валька и растягиваются под действием центробежных сил. Устойчивость течения в струях обусловлена в данном случае растяжением и ростом вязкости с охлаждением струи. Даже в технологии, связанной с управлением термоядерным синтезом, используются

свободные жидкие струи и пленки. Так, таблетки аммиака и водорода получают при замораживании капель, на которые распадаются жидкие струи, а свободные пленки жидкого лития планируется применять для защиты стенок термоядерных реакторов от разрушительного действия рентгеновского излучения.

Неньютоновские жидкости, как правило, более «вязкие», чем обычные ньютоновские (в том смысле, что при сравнимых кинематических условиях в них развиваются большие внутренние напряжения), поэтому ползущие течения составляют наиболее интересную категорию течений полимерных жидкостей. Если в ползущих течениях ньютоновских жидкостей уравнение движения линейно, то в неньютоновском случае оно нелинейно. Это справедливо независимо от того, в какой форме принимается реологическое уравнение состояния, и существенно усложняет задачу математического моделирования.

При последующем анализе рассматриваются взаимосвязанные вопросы гидродинамической теории свободных струй применительно к процессу формирования длинномерных изделий, плоских пленок, моноволокон и профилированных волокон. Также рассмотрены другие виды течения, связанные с переработкой полимеров.

В первой главе представлен обзор теоретических и экспериментальных исследований, посвященных моделированию базовых технологических процессов переработки полимеров. Рассмотрены общие подходы при анализе задач, связанных с проявлением капиллярных эффектов (Ярин А. Л., Ентов В. М., Шарчевич Л. И., Султанов Ф. М., Епихин В. Е., Шкадов В. Я., Новиков А. А.) и нестационарных квазиодномерных течений (Matovich M., Pearson J. R. A., Kase S., Matsuo T., Ярин А. Л., Ентов В. М., Колпащиков В. Л., Хусид Б. М.). Уравнения длинноволнового приближения, выражающие законы сохранения массы и продольного импульса, применяются в основном для анализа осесимметричных течений в условиях изотропной деформации в радиальном направлении.

Особое внимание уделено интенсивно развивающемуся в последние годы подходу, связанному с понижением размерности задачи — описанием течения как одномерного или двумерного континуума. Такой подход ведет к существенным упрощениям и позволяет учесть ряд новых эффектов, в частности специфику реологического поведения и асимметрию граничных условий. Квазиодномерный подход, значительно упрощая определяющие уравнения, обеспечивает достаточную точность результатов. Есть все основания систематически использовать этот подход при изучении динамики свободных струй и пленок аномальных жидкостей.

Во второй главе представлены результаты исследования элонгационного течения плоской струи при формировании полимерной пленки. Предложено количественное описание «ширительного» эффекта. Исследованы вопросы прядомости и укладки плоской струи на поверхность барабана. Проанализировано остаточное течение жидкости на

поверхности валка. Дано объяснение эффекта стик-слип (залипание-проскальзывание) при ориентационной вытяжке плоской полимерной пленки. Изучено влияние термической инерции охлаждающего валка на температурное поле полимерной заготовки.

В третьей главе рассмотрены гидродинамические закономерности продольного течения свободной струи в условиях поперечного действия гравитационных сил. Впервые обнаружен и подробно описан эффект бифуркации стационарного течения (катастрофа складки). Для аномальных жидкостей и неізотермических условий проанализированы стационарные и нестационарные режимы течения.

В четвертой главе дана математическая модель формирования профилированного волокна. Для изотермических и неізотермических условий предложена теория капиллярной эволюции поперечного сечения в условиях элонгационного течения.

Из соображений компактности, сведения о неньютонівській гідромеханіці, теорії теплопровідності, реології опущені. Для вивчення цих питань можна рекомендувати оригінальні роботи А. Я. Малкіна, А. В. Лыкова, Д. М. Мак-Келві, Дж. Астарита і др., где общі принципи изложены исчерпывающим образом.

Автор виражає признательність співробітникам кафедри «Процеси і апарати хімічних виробств» Волгоградського державного технічного університету д.т.н., проф. Н. В. Тябину, д.т.н., проф. Г. В. Рябчуку, к.т.н., доц. С. А. Трусову, к.т.н., доц. В. М. Ящуку за увагу до роботи і корисні обговорення. Рішуче вплив на визначення тематики поточної роботи оказали к.т.н., с.н.с. Л. М. Бедер (ВНІІСВ, Тверь), д.т.н., проф. В. М. Ентов і д.ф.-м.н. А. Я. Ярін (Інститут проблем механіки, Москва). Також автор признателен профессорам МГТХТ ім. М. В. Ломоносова В. Н. Кулезневу, В. С. Власову, Л. Б. Кандырину, Э. М. Карташову за корисні обговорення наукових результатів.

ГЛАВА 1

МЕХАНИКА ФОРМОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Приведен анализ литературных источников по проблемам математического моделирования процессов тепло- и массопереноса при формировании полимерных пленок, волокон. Особое внимание уделено последним достижениям теории тепло- и массопереноса реологически сложных сред. Представлен сравнительный анализ имеющихся математических моделей формирования длинномерных изделий типа пленок и волокон.

1.1. Математическое моделирование процессов течения полимеров

В химической технологии в последнее время приобрело широкое распространение создание математических моделей процессов. Наличие математической модели определяет степень изученности процесса и существенно облегчает задачу его оптимизации и автоматизации.

Выбор объектов исследования связан со следующими обстоятельствами. Во-первых, свободные струи и пленки представляют собой удобную модель для изучения механизма влияния теплообмена и реологических свойств жидкости на характер течения. Это делает теоретический анализ таких течений весьма важным и актуальным. Во-вторых, течение растяжения сравнительно легко реализуется в лабораторных условиях и может широко использоваться в экспериментальной реологии. И, наконец, в-третьих, анализ теплообмена и течения в струях и пленках важен с точки зрения структурообразования (ориентация, кристаллизация), а также для разработки теоретических основ базовых процессов переработки полимеров, их усовершенствования и оптимизации.

Выбор метода решения является делом субъективных пристрастий исследователя, однако аналитическое решение имеет непреходящую ценность, поскольку в большинстве случаев, упрощая анализ влияния различных факторов на исследуемый процесс, позволяет экономить время при численной обработке результатов и выполнять асимптотические оценки. При разработке математической модели в задачу исследователя входит достижение наибольшей корректности физической постановки и выбор оптимального метода решения. Проблема математического моделирования технологических процессов производства

химических волокон освещается в работе [8]. Подобно совершенствованию и модернизации технологического оборудования [9] математические модели соответствующих процессов претерпевают существенные изменения (уточняются, учитывают новые факторы).

В связи с резким увеличением выпуска синтетических волокон и пленок, повышенными требованиями к их качеству встал вопрос создания рационального оборудования для их производства. В ряде случаев подготовка данных для проектирования оборудования проводится интуитивно, без достаточного физического обоснования. Особенно это касается процессов теплообмена, экспериментальное изучение которых сопряжено со значительными трудностями. Так, проблема непосредственного измерения температуры поверхности пленки или волокна окончательно не решена. Измерение температуры в поперечном сечении пленки в настоящее время практически осуществить невозможно, хотя именно там формируется надмолекулярная структура.

Различия в температурах, скоростях движения, производительности между лабораторными и производственными установками создают значительные трудности при определении режимов технологического процесса. Поэтому технологическое изыскание режимов обработки часто приходится переносить на этап наладочных работ уже при пуске оборудования, что, в свою очередь, удлинит сроки ввода его в эксплуатацию, а иногда приводит к нарушению технологического режима.

1.2. Производство ориентированной полимерной пленки

Результаты ряда экспериментальных работ, посвященных исследованию эффектов, характерных для струй и пленок полимерных жидкостей, показывают, что анализ картины течения дает возможность для косвенной оценки внутренних напряжений в жидкости. Это делает такие течения весьма привлекательными с точки зрения развития и совершенствования методов элонгационной реометрии. Исследования свободных струйных и пленочных течений имеют высокую эвристическую ценность, поскольку проливают свет на природу аномалий гидродинамики полимерных жидкостей в целом.

Кроме того, свободные струи пленки полимерных жидкостей являются основным элементом многих технических устройств и технологических процессов. При формировании волокон с течением в жидкой части нити связан ряд нетривиальных гидродинамических эффектов.

Есть все основания для продолжения детального исследования свободных струйных и пленочных течений ньютоновских и аномальных, полимерных жидкостей, поскольку результаты этих исследований важны как в общетеоретическом, так и в прикладном плане.

В последние годы нашел широкое применение способ получения волокон, основанный на способности ориентированного материала к рас-

щеплению (фибрилляции) [10–13]. Производство фибриллированных волокон способствует росту производительности труда как на заводах химических волокон, так и на предприятиях, занимающихся переработкой химических волокон в изделия.

Изделия из полиолефиновых фибриллированных и плоских нитей применяются как для бытовых, так и для технических целей [12–16]. Из плоских нитей изготавливают упаковочный материал для хранения овощей, фруктов, зерна и других продуктов. Фибриллированные нити используются в производстве морских канатов, тросов, шпагата. Полученные изделия отличаются равномерностью свойств по длине, высокой эластичностью, хорошей плавучестью и легко образуют узел. Штапельные фибриллированные волокна можно использовать в производстве нетканых материалов: войлока, подложек для облицовки стен и полов.

Для изготовления декоративных тканей применяют волокна, как в чистом виде, так и в комбинации с натуральными и химическими волокнами. Нефибриллированные плоские нити, используемые для изготовления упаковочных материалов, имеют прочность 310–350 МН/м² и удлинение 6–12%. Прочность упаковочных материалов из плоской полипропиленовой нити в два раза выше прочности льняных нитей, а масса меньше в 2,3 раза. Изделия из полипропилена имеют прочность шва на 13% выше, чем льняные.

Масса единицы готового изделия — каната — из фибриллированной нити уменьшается в 1,5–2 раза по сравнению с массой каната, изготовленного из натуральных нитей. Крученые изделия из фибриллированных полипропиленовых нитей имеют ряд преимуществ по сравнению с изделиями из натуральных и химических волокон: высокую прочность, гидрофобность, биологическую устойчивость и стабильность размеров [12].

Перечисленные преимущества нитей из ориентированных полиолефиновых пленок дают основание предположить, что исследования в области получения и переработки этих нитей будут продолжены.

1.2.1. Методы получения плоских пленок. В настоящее время производится широкий ассортимент полимерных пленок. Это соответственно определяет большое разнообразие технологических схем и конструктивного оформления процессов их получения. Подробное освещение вопросов получения полимерных пленок имеется в работах [18–23]. Существует три основных способа изготовления полимерной пленки [24]. Способом полива получают ацетатную пленку, специальную пленку из поливинилхлорида и поливинилового спирта. Пленка образуется вследствие испарения растворителя из вязкотекучей массы. Теория этого процесса представлена в работе [25]. Процесс изготовления плоской пленки путем экструзии имеет некоторое подобие с поливом. Расплав выдавливается из формирующей фильеры и при охлаждении превращается в пленку. При каландровании применяют порошкообраз-

ное сырье, которое после пластикации подается на вращающиеся валки каландра.

Разрабатывается много методов направленного влияния на процесс формования с целью управления этим процессом, а также повышения качества формируемой пленки. В работе [26] исследовалось влияние вибрации формирующей части головки экструдера на разбухание экструдата, что в свою очередь существенно влияет на динамику течения расплава в зоне формования. В работе [27] предложен профиль сечения фильерной головки и способ регулирования ее зазора. Предложено также устанавливать экран для уменьшения вибрации пленки от струи охлаждающего устройства. Для фиксации ширины и предотвращения утолщения краев пленки иногда устанавливают в зоне формования дополнительный валок.

Способы охлаждения пленки при формовании весьма разнообразны. Для охлаждения применяется воздушный обдув, валки, а также электростатическое поле [27]. В работе [28] предложена эмпирическая зависимость толщины листа от скорости вращения червяка и скорости отбора, на основании которой построена система автоматического управления.

Возрос спрос на более тонкую пленку, во-первых, ввиду изменения запросов производства и, во-вторых, по причине ее более низкой стоимости. Требования относительно качества пленки очень разнообразны. Наиболее важные: равномерность толщины, однородность и прозрачность, прочность, низкая паро- и газопроницаемость, тепло- и морозостойкость.

Наиболее распространенным способом получения пленки является экструзия с последующей ориентацией. Вопросы технологии производства и моделирования процесса получения рукавных пленок освещены в работах [9, 29]. При ориентации первоначально толстая пленка растягивается под действием тянущего усилия. Вытягивание организуется при температурах, которые находятся намного ниже точки плавления.

Ориентацию можно осуществлять различными способами [9]. Самой простой является продольная ориентация, которая достигается растяжением в продольном направлении. Поперечная ориентация более сложна в конструктивном оформлении. При применении обоих способов получают двусосно-ориентированную пленку. Обзор методов одноосной вытяжки приведен в работе [30]. Одним из основных вопросов при ведении процесса ориентации является вопрос сохранения ширины пленки, поскольку установлено [31], что уменьшение ширины отрицательно сказывается на ее качестве. В работе [30] анализируются конструктивные мероприятия, позволяющие снизить эффект уменьшения ширины. Величина ужения зависит также от коэффициента трения пленки о вытяжные валки [31]. Расчету параметров процесса ориентации посвящена работа [32].

При охлаждении плоских пленок на специальных валках температура приемных валков оказывает значительное влияние не только на

скорость охлаждения, но и на их физико-механические свойства, поэтому температуру тщательно контролируют и регулируют в процессе работы. Приемные валки охлаждают обычно проточной водой или водой из специальных холодильных установок. Для улучшения теплового контакта пленки с поверхностью приемного валка устанавливают прижимной ролик или применяют воздушный нож, который препятствует образованию воздушной прослойки между пленкой и валком.

Свойства пленки существенно зависят от метода охлаждения. При охлаждении пленки на валках обеспечивается равномерность физико-механических свойств, однако пленки получаются сравнительно мутными. При охлаждении в водяной ванне пленка отличается большей жесткостью, сильным блеском и хорошей прозрачностью. Работы [35–38] посвящены различным технологическим аспектам получения плоских пленок, в том числе и многослойных.

1.2.2. Структурные изменения при формировании пленок. При формировании волокон, пленок или блочных изделий расплав полимера подвергается значительным механическим воздействиям типа перемешивания, экструзии, продавливания через отверстия фильеры и т. п. Эти воздействия приводят к появлению молекулярной ориентации, которая в ряде случаев сказывается на структуре и свойствах готовых изделий. Наличие надмолекулярных структур в аморфных и кристаллических полимерах оказывает существенное влияние на релаксационные и прочностные свойства полимеров. Характер такого влияния установлен по преимуществу качественно, что не всегда позволяет делать рекомендации по созданию оптимальных условий переработки полимеров. Однако создание математических моделей деформационных и тепловых процессов переработки должно оказать решающее значение при оптимизации соответствующих технологических процессов [8, 39].

Варьирование надмолекулярной структуры путем изменения условий кристаллизации полимера во многих случаях является удобным технологическим приемом регулирования механических свойств изделий. Наиболее простая количественная оценка надмолекулярной структуры заключается в определении двух параметров — размеров сферолитов и степени их прорастания друг в друга. Приведенные в работе [40] данные показывают, что механическое поведение пленок полипропилена, состоящих из сферолитов разных размеров, в значительной степени определяется именно этим параметром. Ряд исследований показывает [41, 42], что во многих изделиях из полимеров наряду с надмолекулярной структурой в обычном смысле этого слова, самой большой структурной единицей которой является сферолит, существенную роль играют более крупные структурные образования. Эти надсферолитные структуры образуются в результате неоднородности температурного поля или механических напряжений, при которых происходит кристаллизация.

После выхода из формующей головки расплав полимера сильно разбухает и практически дезориентируется. Однако, как показали исследования волокон и пленок из полиэтилена и полипропилена, полученных методом экструзии, после кристаллизации полимера в материале вновь возникает ориентация, направление и степень которой зависят от условий кристаллизации. Непременным условием для развития ориентации является растяжение расплава. Ориентация вдоль оси волокна определяется скоростью деформации расплава, однако она также зависит от условий кристаллизации, в первую очередь от скорости снижения температуры в полимере.

Некоторые полимеры в зависимости от условий кристаллизации способны к образованию нескольких полиморфных форм, имеющих различную стабильность. Волокна из полипропилена после формования имеют несовершенную паракристаллическую структуру, которая в условиях последующих обработок переходит в более стабильную моноклинную [43]. Для процессов кристаллизации из расплавов полимеров при отсутствии растяжения или в слабых механических полях характерно формирование сферолитной структуры [44–46]. Большая серия исследований образования надмолекулярных структур при формовании волокон из расплава представлена в работах [47–49], где было показано, что в зависимости от величины механических напряжений при формовании резко изменяется характер образующихся структур. При малых величинах механического поля происходит сплющивание сферолитов, так что их малая ось совпадает с направлением действующих усилий. Такой асимметричный рост по отношению к направлению растяжения вполне понятен, если исходить из зависимости температуры плавления полимеров от механического поля [44]. По мере роста механических напряжений образование сферолитной структуры подавляется, и начинают появляться в большом количестве фибриллярные образования.

Влияние молекулярной ориентации на процессы структурообразования при кристаллизации можно проследить на примере технологии получения из расплавов полимеров волокон с положительной фильерной вытяжкой. Фильерная вытяжка заключается в одноосном растяжении расплава при его охлаждении и создается за счет больших (по сравнению со скоростью истечения из фильеры) скоростей отбора [50].

Весь путь волокна можно условно разделить на зоны. Первая зона — это область вблизи выхода из фильеры, где полимер находится в вязкотекучем состоянии и имеет наименьшую вязкость. Во второй зоне происходит повышение вязкости и приближение полимера к высокоэластическому состоянию, и даже, переход к нему. В третьей зоне идет отверждение полимера и резкое возрастание его вязкости. И, наконец, четвертая зона представляет собой уже полностью затвердевшее изделие. Имея в виду, что во всех четырех зонах действует, в первом приближении, одна и та же растягивающая сила, а вязкость в зоне

отверждения намного выше вязкости в первой зоне, можно сделать заключение о том, что наибольшая деформация расплава и молекулярная ориентация имеют место в первой и во второй, а в третьей из-за релаксации они сравнительно малы. Кроме того, ясно, что молекулярная ориентация в зоне отверждения лимитируется прочностью расплава или раствора в самом слабом месте — в зоне выхода из фильеры. Как расчеты, так и эксперимент показывают, что расплав разрывается в первой зоне задолго до достижения значительной степени ориентации в зоне отверждения. В результате, в зоне отверждения волокна не удается создать значительной молекулярной ориентации и провести ориентационную кристаллизацию. Этот вывод подтверждается исследованиями влияния фильерной вытяжки на надмолекулярную организацию и механические характеристики полимерных изделий [51].

Одним из возможных направлений в решении проблемы получения высокопрочных одноосно-ориентированных изделий (нитей, пленок) из гибкоцепных кристаллизующихся полимеров является разработанный сотрудниками ИВС АН СССР С. Я. Френкелем, В. Г. Барановым и др. метод ориентационной кристаллизации [50, 52, 53].

В отличие от традиционного метода [44, 54], заключающегося в формировании незначительно ориентированных и частично складчато закристаллизованных изделий и последующей их ориентационной вытяжке, сопровождающейся перестройкой кристаллической структуры в благоприятном для повышения прочности направлении (при нагревании до близких к температуре плавления температур), по методу ориентационной кристаллизации высокопрочное изделие получается путем однократного вытягивания свежесформованного изделия при температуре плавления. При этом продольная ориентация макромолекул, происходящая под действием силового поля, стимулирует с самого начала получение кристаллитов в форме, наиболее благоприятной для достижения высоких физико-механических показателей.

Необходимым условием успешного проведения процесса ориентационной кристаллизации является недопустимость распространения усилия вытягивания к фильере, недопустимость фильерной вытяжки, т. е. предварительной ориентации макромолекул. Для выполнения этого условия зона формирования и зона вытягивания должны быть разделены так называемым тормозом, в качестве которого обычно используют охлаждающий валок. При этом пленка на сходе с валька подвергается ориентационному вытягиванию, и температура пленки на сходе существенно образом влияет на режим ориентационной вытяжки. Таким образом, процесс охлаждения пленки в зоне формирования и на барабане в значительной степени определяют прочностные свойства изделия. Согласно данным [55] зависимость прочности полиэтиленовой пленки от ее температуры на сходе с валька имеет экстремальный характер, поэтому режим охлаждения заготовки на валке весьма важен для результатов ориентационной вытяжки.

Формование волокон в условиях сильного растяжения макромолекулярных клубков позволяет закристаллизовать их в развернутом состоянии и получить линейные кристаллы — фибриллы, обладающие малым числом дефектов и большой прочностью на разрыв. В формовании из растворов и гелей наряду с традиционным наматыванием на бобину удается использовать элонгационные области течений Куэтта и Пуазейля [56]. Получение сверхпрочных волокон, основанное на кристаллизации макромолекулярных цепей в развернутом состоянии, является в настоящее время одной из важнейших задач технологии. Наряду с известными способами получения волокон разрабатываются и другие, в которых формуруются расплавы и даже полимеры в твердом состоянии [56].

1.2.3. Теоретические исследования теплообмена при формовании и ориентационной вытяжке полимерных пленок. Благодаря низкой теплопроводности полимеров при охлаждении пленки возникает градиент температур в поперечном направлении, зависящий от толщины пленки и условий охлаждения (чисел Фурье и Био). Неравномерность охлаждения приводит к неоднородности формирования первичной структуры, что может сказаться на способности пленки к последующей ориентационной вытяжке. Динамика охлаждения полимерной струи помимо качества определяет также производительность оборудования и конструктивное оформление самого процесса.

Теоретических исследований по теплообмену плоских пленок значительно меньше, чем, например, по теплообмену полимерных волокон и моноплетей. Однако с физической точки зрения указанные задачи имеют много общего, что дает возможность переносить отдельные результаты с волокон на пленки и применять сходные методы решения.

Процесс охлаждения расплава может иметь различную техническую реализацию, что находит свое отражение в постановке краевых задач. Наиболее корректной следует считать сопряженную постановку, когда состояние пленки и окружающей среды описывается системой дифференциальных уравнений тепло- и массообмена. Однако анализ такой задачи связан со значительными математическими трудностями. Поэтому обычно рассматривают отдельно внутреннюю тепловую задачу (определение поля температур, скоростей в пленке) и внешнюю (определение эффективного коэффициента теплоотдачи).

Описания процесса теплообмена при формовании пленки [57–61] получены с использованием одномерного уравнения теплового баланса. Более корректной представляется формулировка задачи теплообмена рукавной пленки [57], где авторы наряду с указанными выше факторами учитывают диссипативное тепловыделение и тепловой эффект кристаллизации. К недостаткам подходов [57, 61] следует отнести пренебрежение тепловым сопротивлением пленки, поскольку при высоких интенсивностях охлаждения, которые часто имеют место при получении рукавных пленок, внутреннее термическое сопротив-

ление может быть соизмеримо с внешним. Для малых чисел Био Малиновским В.В. [62] предложено простое выражение для расчета охлаждения плоской полимерной пленки постоянной толщины, согласно которому температура экспоненциально зависит от произведения чисел Фурье и Био. Однако в процессе формирования вследствие вытяжки толщина пленки изменяется и расчетную формулу [62] можно использовать как оценку для случаев малой вытяжки в зоне формирования. Точное решение о температурном поле в пластине постоянной теплопроводности получено А.В. Лыковым [6] и Карслоу [63].

Из анализа имеющихся работ, посвященных теплообмену пленок, следует, что для определения поля температур необходимо решить четыре основных вопроса:

- 1) данные по динамике пленки в зоне течения (учет конвективного переноса),
- 2) физическая постановка и решение внутренней тепловой задачи,
- 3) определение эффективного коэффициента теплоотдачи,
- 4) информация о теплофизических характеристиках полимера в условиях рассматриваемого процесса включая теплоту кристаллизации.

В общем случае температурное поле в движущейся среде описывается уравнением Фурье–Кирхгофа [64], согласно которому температура элемента жидкости изменяется вследствие: молекулярной теплопроводности, конвективного переноса, вязкой диссипации и теплового эффекта кристаллизации. Диссипативным тепловыделением в процессе формирования обычно пренебрегают ввиду небольшой кратности вытяжки в зоне формирования и сравнительно невысокой вязкости расплава. Начальным условием для жидкой струи является эпюра температур в сечении, где закончился процесс разбухания. Обычно принимают ее постоянной по сечению [57–60].

В процессе формирования струя ввиду вытяжки изменяет свое сечение по длине, что существенно затрудняет постановку тепловой задачи и требует предварительного исследования формы струи. Суров Ю.Т. [60], исследуя теплообмен при формировании волокна, предложил конусообразный профиль волокна на участке от фильеры до точки, где радиус становится постоянным, разбить на систему элементарных цилиндров. При этом модель теплообмена тела неправильной формы представляется как система моделей тел правильной формы. При этом игнорируется радиальный конвективный перенос.

На свободной поверхности волокна или пленки имеет место граничное условие третьего рода, согласно которому количество тепла, отданное поверхностью пленки по закону Ньютона, равно количеству тепла, подводимому по кондуктивному механизму к поверхности.

Проблемы измерения температуры полимерных пленок в процессе их получения подробно рассмотрены в работах [65–67]. В работе [68] анализируется влияние толщины пленки на ее излучательную способность.