

УДК 621.74

Гутько Ю. И., Тараненко Н. А.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПОЛИСТИРОЛОВЫХ ГРАНУЛ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПЕНОПОЛИСТИРОЛОВЫХ МОДЕЛЕЙ

Аморфные линейные полимеры, к которым относится и полистирол, могут находиться в трех состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав молекулярной цепи, около положения равновесия. Колебательные движения звеньев и перемещения цепи как единого целого практически отсутствуют. Высокоэластическое состояние характеризуется наличием колебательного движения звеньев (крутильные колебания), и растягиванием (сжатием) макромолекулы в целом. Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью всей молекулы как целого относительно соседних молекул [1, 2].

При нагревании полимера сначала проявляется колебательное движение звеньев, и только при более высокой температуре – движение цепей. Следовательно, при повышении температуры полистирол переходит из стеклообразного в высокоэластическое, и только затем в вязкотекучее состояние. При понижении температуры полимер проходит все три состояния в обратном порядке [3].

Целью работы является теоретическое исследование процесса спекания гранул при изготовлении пенополистироловой модели, а также рассмотрение формулы для определения времени вспенивания полистирола на второй стадии изготовления пенополистироловой модели.

Переход полимера из одного физического состояния в другое совершается не при какой-нибудь определенной температуре, а в некотором диапазоне температур, при этом наблюдается изменение термодинамических свойств полимера.

Приблизительно время вспенивания и спекания гранул полистирола $t_{\text{мод}}$ на второй стадии вспенивания полистирола в пенополистироловую модель будет состоять из времени нагревания t_n всех подвспененных гранул до температуры $u_{\text{вм}}$ начала диапазона вязкотекучего состояния, так как после $u_{\text{вм}}$ изменяется теплоемкость полистирола, при этом должен выделиться в газообразное состояние оставшийся порообразователь; и времени $t_{\text{вм}}$ перехода всей массы полистирола в вязкотекучее состояние, а также ее одновременного нагрева от температуры $u_{\text{вм}}$ до температуры T внешнего теплоносителя:

$$t_{\text{мод}} = t_n + t_{\text{вм}}. \quad (1)$$

За время $t_{\text{вм}}$ полистирол в вязкотекучем состоянии должен заполнить поровое пространство между гранулами и образовать однородное пространство пенополистироловой модели. Исключение могут составлять лишь пенополистироловые модели слишком небольшого объема, которым нужно для образования однородной массы время несколько большее, чем $t_{\text{вм}}$.

Пусть T – температура внешнего теплоносителя, которую обычно устанавливают не ближе середины диапазона температур, где полистирол находится в вязкотекучем состоянии; u_0 – температура загрузки предварительно вспененных гранул полистирола в пресс-форму; $u_{\text{вм}}, M, V$ – температура начала перехода в вязкотекучее состояние, насыпная масса и насыпной объем полистироловых гранул в пресс-форме;

$\rho_{\text{нас}} = \frac{M}{V}$ – плотность насыпной массы;

$k_{\text{нас}}$ – коэффициент теплопроводности насыпной массы полистирола;

$q_{нас}$ – удельная теплоемкость насыпной массы полистирола;

S – площадь поверхности пресс-формы, в которую загружается насыпная масса полистироловых гранул;

$R_{ср}$ – средний поперечный радиус модели (средняя толщина модели, деленная на два);

$s_{ср}$ – средняя площадь поверхности отдельной гранулы полистирола;

$m_{ср}$ – средняя масса предварительно вспененной полистироловой гранулы;

$r_{ср}$ – средний радиус предварительно вспененной полистироловой гранулы.

Для того чтобы нагреть насыпную массу полистирола M на $\Delta u = u_{вм} - u_0$ градусов, нужно следующее количество теплоты Q :

$$Q = \rho_{нас} V q_{нас} (u_{вм} - u_0). \quad (2)$$

При нагревании автоклавным методом теплота будет передаваться от стенок пресс-формы с температурой внешнего теплоносителя T . При этом предварительно следует учесть время нагревания стенок пресс-формы до температуры T . Определим средний градиент температуры внутри насыпной массы полистироловых гранул. Пока на средней оси пресс-формы температура сохраняется u_0 градусов, а возле стенок пресс-формы последовательно увеличивается от u_0 до $u_{вм}$, средний градиент температуры можно полагать равным $\frac{T - u_0}{R_{ср}}$.

На следующем этапе, при нагревании всей насыпной массы M до температуры не менее температуры вязкотекучего состояния $u_{вм}$, средний градиент температуры приближенно будет составлять $\frac{T - u_{вм}}{R_{ср}}$ град/м. Среднее от этих двух величин составит $\frac{2T - (u_0 + u_{вм})}{2R_{ср}}$ град/м.

Тогда количество теплоты q , которое будет протекать через единицу поверхности насыпной массы за единицу времени согласно закону Фурье будет следующим:

$$q = -k_{нас} \cdot \frac{(u_0 + u_{вм}) - 2T}{2R_{ср}}, \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{сек}}, \quad (3)$$

а через всю поверхность нагрева S :

$$Q_s = k_{нас} \cdot S \cdot \frac{2T - (u_0 + u_{вм})}{2R_{ср}}, \frac{\text{Дж}}{\text{сек}}. \quad (4)$$

Для того чтобы передать насыпной массе M полистирола количество теплоты Q (2) для ее нагрева до $u_{вм}$ градусов, необходимо время t_n :

$$Q = k_{нас} S \cdot \frac{2T - (u_0 + u_{вм})}{2R_{ср}} \cdot t_n = M q_{нас} \cdot (u_{вм} - u_0); \quad (5)$$

$$t_n = \frac{M}{S} \cdot \frac{q_{нас}}{k_{нас}} \cdot \frac{2R_{ср} \cdot (u_{вм} - u_0)}{2T - (u_0 + u_{вм})}.$$

При нагревании насыпной массы полистирола методом теплового удара, когда через пресс-форму пропускают перегретый водяной пар, или если увлажненные электролитом гранулы полистирола нагревают токами высокой частоты до температуры электролита T , площадь поверхности нагрева будет значительно больше, чем в (5).

Введем дополнительные параметры:

k_{zp} – коэффициент теплопроводности предварительно вспененной гранулы полистирола;

q_{zp} – удельная теплоемкость предварительно вспененной гранулы полистирола.

Тогда время нагрева до температуры вязкотекучего состояния будет определяться временем нагрева одной гранулы полистирола до температуры u_{gm} :

$$Q = k_{zp} \cdot \frac{M}{m_{zp}} \cdot s_{zp} \cdot \frac{2T - (u_0 + u_{gm})}{2r_{cp}} \cdot t_n = m_{zp} \cdot \frac{M}{m_{zp}} \cdot q_{zp} \cdot (u_{gm} - u_0);$$

$$t_n = \frac{m_{zp}}{s_{zp}} \cdot \frac{q_{zp}}{k_{zp}} \cdot \frac{2r_{cp} \cdot (u_{gm} - u_0)}{2T - (u_0 + u_{gm})}. \quad (6)$$

Для того чтобы оценить время перехода t_{gm} полистироловой насыпной массы в пресс-форме в вязкотекучее состояние, рассмотрим некоторые термодинамические особенности такого состояния. Во-первых, переход полистирола из эластичного в вязкотекучее состояние будет переходом второго рода.

Фазовые переходы первого рода сопровождаются скачкообразным изменением внутренней энергии и удельного объема, при этих переходах происходит поглощение или выделение тепла (скрытая теплота перехода). К таким переходам относятся процессы плавления, испарения, сублимации, многие переходы из одной кристаллической модификации в другую. Термодинамический потенциал Φ (энергия Гиббса) при переходе первого рода изменяется непрерывно, но его производные $\frac{\partial \Phi}{\partial P} = V$ и $\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S$, где P – давление, V – объем, S – энтропия, испытывают скачок. Скачок энтропии равен теплоте перехода, деленной на абсолютную температуру.

Фазовыми переходами второго рода являются такие переходы [4–5], для которых внутренняя энергия и удельный объем изменяются плавно, скрытая теплота явно не выделяется и не поглощается, но первые производные внутренней энергии и объема, т. е. теплоемкость $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ и сжимаемость $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ в точке перехода второго рода уже изменяются скачком. Другими словами, в точке перехода второго рода непрерывен не только термодинамический потенциал Φ , но и его первые производные $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P$, однако вторые производные:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T; \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P; \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = \frac{c_P}{T} \quad (7)$$

изменяются скачком. К термодинамическим потенциалам, как известно, кроме энергии Гиббса еще относят свободную энергию F , тепловую функцию (энтальпию) W и внутреннюю энергию U .

Теплота, которая подводится к полистироловой насыпной массе гранул после достижения насыпной массой температуры порога вязкой текучести, будет расходоваться как на увеличение температуры гранул, так и на постепенный разрыв в массе полистирола межмолекулярных связей. В результате чего часть молекул полистирола приобретает подвижность как целое, появляется текучесть, увеличивается энтропия (мера количества возможных квантовых уровней системы, или иначе мера беспорядка).

Поэтому, аналогично скрытой теплоте перехода первого рода, можно ввести термин скрытой теплоты перехода второго рода, когда вся масса материала переходит в состояние вязкой текучести. Это теплота, которая идет на увеличение (уменьшение – в обратном направлении) энтропии, т. е. на разрыв межмолекулярных связей и появление вязкой текучести. Теоретически эту теплоту вязкой текучести можно определить следующим образом.

Пусть $Q(T)$ – теплота, которую необходимо передать полистиролу массы M , чтобы нагреть его от температуры начала перехода в вязкотекучее состояние u_{em} до температуры внешнего теплоносителя T , и одновременного перехода всей массы M в вязкотекучее состояние;

$Q_{\text{em}}(T)$ – скрытая теплота, которая идет на увеличение энтропии (разрыв межмолекулярных связей);

$w_{\text{em}}(T)$ – удельная теплота перехода в вязкотекучее состояние при верхнем пороге температуры T ;

q_{em} – удельная теплоемкость предварительно вспененных гранул полистирола в вязкотекучем состоянии;

k_{em} – коэффициент теплопроводности гранул полистирола в вязкотекучем состоянии.

Тогда:

$$\begin{aligned} Q(T) &= q_{\text{em}}M(T - u_{\text{em}}) + Q_{\text{em}}(T); \\ w_{\text{em}}(T) &= \frac{Q_{\text{em}}}{M} = \frac{Q(T) - q_{\text{em}} \cdot M(T - u_{\text{em}})}{M}. \end{aligned} \quad (8)$$

Формулы (8) дают возможность экспериментального определения удельной теплоты $w_{\text{em}}(T)$ перехода полистирола в вязкотекучее состояние при верхнем пороге температуры T . При этом следует знать расход пара внешнего теплоносителя и его среднюю температуру после выхода из пресс-формы. Температуру начала перехода в вязкотекучее состояние обозначает появление необратимых деформаций в процессе повышения температуры при эластическом состоянии полистирола. Определение формы зависимости удельной теплоты $w_{\text{em}}(T)$ перехода в вязкотекучее состояние от верхнего порога температуры T представляет собой отдельную задачу и в данной работе не рассматривается.

Далее, аналогично (6), можно определить время перехода t_{em} всей массы полистирола M в вязкотекучее состояние при методе теплового удара, например:

$$\begin{aligned} k_{\text{em}} \frac{M}{m_{\text{zp}}} s_{\text{zp}} \frac{T - u_{\text{em}}}{r_{\text{zp}}} \cdot t_{\text{em}} &= q_{\text{em}}M(T - u_{\text{em}}) + w_{\text{em}}(T) \cdot M; \\ t_{\text{em}} &= m_{\text{zp}} \cdot \frac{r_{\text{zp}}}{s_{\text{zp}}} \cdot \frac{q_{\text{em}} + \frac{w_{\text{em}}}{(T - u_{\text{em}})}}{k_{\text{em}}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Формулы (6) и (9) дают оценку времени вспенивания полистирола на второй стадии изготовления пенополистироловой модели для наиболее применяемых технологий.

ВЫВОДЫ

Проанализирован переход полимера из одного физического состояния в другое в некотором диапазоне температур, при этом наблюдается изменение термодинамических свойств полимера. Предложены формулы определения времени вспенивания полистирола на второй стадии изготовления пенополистироловой модели для наиболее применяемых технологий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шеринев. – М. : Высш. шк., 1988. – 312 с.
2. Шуляк В. С. Литье по газифицируемым моделям / В. С. Шуляк. – Санкт-Петербург : НПО «Профессионал», 2007. – 405 с.
3. Гуль В. Е. Структура и механические свойства полимеров / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М. : изд. Лабиринт, 1994. – 367 с.
4. Ландау Л. Д. Статистическая физика. Часть 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976. – 583 с.
5. Нацокин В. В. Техническая термодинамика / В. В. Нацокин. – М. : Высш. шк., 1975. – 496 с.

Статья поступила в редакцию 06.11.2011 г.