

УДК 678.073:678.5

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕЖИМОВ ОХЛАЖДЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ВТОРИЧНОГО СТЕКЛОПОЛНЕННОГО ПЭТФ В ИЗДЕЛИЯХ

А. Л. НАРКЕВИЧ⁺, В. П. СТАВРОВ

УО «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова, 13а, 220006 г. Минск, Беларусь

Исследован процесс кристаллизации вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТФ), наполненного стеклянными волокнами, при охлаждении. Проанализировано влияние ориентации волокон, геометрии и размеров изделий, режимов их охлаждения на кристалличность ПЭТФ и на свойства материала в изделиях. Предложен упрощенный метод определения параметров кинетического уравнения кристаллизации. Показана пригодность предложенной модели для назначения режимов охлаждения изделий, получаемых из вторичного стеклонаполненного ПЭТФ.

Введение

ПЭТФ используют преимущественно для изготовления волокон, пленок, иных тонкостенных изделий. В связи с возрастающими объемами применения ПЭТФ и образования отходов возникает необходимость получения из него крупных и относительно толстостенных изделий литьем под давлением и другими типичными для переработки термопластичных полимеров методами. Однако, получение таких изделий сопряжено с определенными трудностями, обусловленными особенностями вязких свойств и кинетики кристаллизации вторичного ПЭТФ [1, 2]. Низкая прочность закристаллизованного матричного ПЭТФ не позволяет в полной мере реализовать эффект армирования длинными стеклянными волокнами. Предполагается, что присутствие стекловолокнистых наполнителей, а также воды, примесей и продуктов деструкции может существенно повлиять на кинетику кристаллизации, структуру и свойства ПЭТФ в изделиях. При этом влияние структурных факторов проявляется наряду с технологическими факторами, среди которых наиболее важным является режим охлаждения изделий в форме.

При охлаждении расплава ПЭТФ кристаллизация происходит в диапазоне температур от температуры плавления $T_{пл}$ до температуры стеклования T_c . Диапазон температур и скорость кристаллизации ПЭТФ не являются константами [2, 3]. Эти параметры могут изменяться в зависимости от молекулярной массы исходного полимера, от присутствия наполнителей, воды, посторонних

включений, продуктов термомеханической и гидролитической деструкции, а следовательно, от предыстории теплового воздействия на полимер [2]. Характерные температуры достаточно точно определяются известными методами дифференциально-термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии [2, 4]. Для оптимизации формы и режимов изготовления изделий необходима количественная характеристика степени влияния кристаллизации ПЭТФ на свойства материала в изделии в зависимости от состава композиции, геометрии конкретного изделия и условий его формообразования.

Цель исследования – разработать метод оценки степени кристалличности стеклонаполненного вторичного ПЭТФ в изделиях конструкционного назначения, учитывающий особенности кристаллизации полимера в зависимости от состава материала, геометрии изделия и режимов его охлаждения в процессе формования.

Теоретические основы

Степень кристалличности, достигаемая при охлаждении полимерного расплава в течение времени t_0 , равна

$$c = \int_0^{t_0} f_c(t) dt, \quad (1)$$

где $f_c(t)$ – скорость кристаллизации, являющаяся функцией температуры, времени и структурных факторов.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

Примем временную зависимость скорости кристаллизации в виде степенной функции (в форме уравнения Аврами [5]):

$$f_c(t) = k_c n k_T (T(t)) t^{n-1} \exp[-k_T (T(t)) t^n], \quad (2)$$

где k_c и n – параметры временной зависимости; $k_T(T)$ – коэффициент, характеризующий температурную зависимость скорости кристаллизации.

Характер температурной зависимости скорости кристаллизации в диапазоне от температуры плавления $T_{пл}$ до температуры стеклования T_c определяется молекулярной структурой полимера и предисторией теплового воздействия. Для первичного ПЭТФ данная зависимость почти симметрична относительно температуры T_m , соответствующей максимальной скорости кристаллизации [3]. Это позволяет с точностью до постоянного коэффициента принять для ее описания кривую Гаусса, задающую плотность нормального распределения, в виде:

$$k_T(T) = \frac{1}{T_s \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(T - T_m)^2}{2T_s^2}\right], \quad (3)$$

где по аналогии со средним значением и средним квадратическим отклонением случайной величины принято $T_m = (T_{пл} + T_c)/2$; $T_s = (T_{пл} - T_c)/6$.

В то же время в литературе [2] отмечается, что при охлаждении расплавов вторичных полимеров скорость кристаллизации достигает максимума при температурах, более близких к температуре плавления, причем смещение точки максимума в область более высоких температур тем больше, чем больше накопленная степень теплового воздействия. В связи с этим для описания температурной зависимости скорости кристаллизации вторичного ПЭТФ предпочтительна кривая плотности трехпараметрического распределения Вейбулла:

$$k_T(T) = m q (T - T_c)^{m-1} \exp[-(q(T - T_c))^m], \quad (4)$$

где m и q – параметры, определяемые по значениям T_m , $T_{пл}$ и T_c с использованием процедур, известных из математической статистики.

Типичные температурные зависимости константы скорости кристаллизации ПЭТФ показаны на рис. 1. При этом для функций, заданных формулами (3) и (4), введены множители, определяемые из условия нормировки (равенства площади, ограничиваемой этими кривыми).

Параметры временной зависимости скорости кристаллизации k_c и n вторичных ПЭТФ и композиций могут быть найдены следующим образом.

Регистрируют температурный режим в двух характерных точках образца или в одной характерной точке двух идентичных образцов одной и той же композиции, охлаждаемых при различных режимах изменения температуры $T(t)$. Например, две пластины толщиной h_1 и h_2 охлаждаются от

температуры T_0 ($T_0 > T_m$) между плоскопараллельными плитами, имеющими постоянную температуру T_1 .

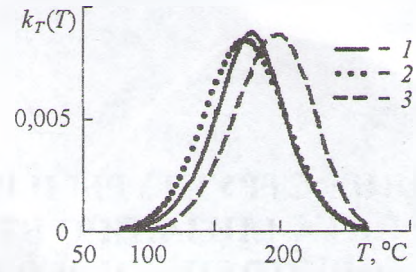


Рис. 1. Температурные зависимости константы скорости кристаллизации ПЭТФ: 1 – по данным [3]; 2 – по уравнению (3); 3 – по уравнению (4)

В качестве показателя, характеризующего степень кристалличности, принимают некоторый структурно-чувствительный параметр, определяемый рентгенографическим, оптическим или иным физическим методом [3–5]. Искомые параметры временной зависимости скорости кристаллизации (3) находят, численно решая систему двух трансцендентных уравнений вида (1), составленных для двух точек или для характерных точек каждого из двух образцов.

Ввиду неоднородного и нестационарного поля температуры при охлаждении изделий распределение степени кристалличности по объему изделия оказывается неоднородным и зависящим от геометрии изделия и режимов охлаждения. Для определения степени кристалличности как функции координат необходимо найти распределение температуры и решить кинетическое уравнение (1), подставив в функцию $f_c(t)$ в виде (2), где температурная зависимость константы скорости кристаллизации задана формулой (3) или (4).

В частных случаях охлаждения изделий температура в каждой точке может быть рассчитана в результате решения уравнения теплопроводности при подходящих граничных условиях [6]. Так, температура в произвольной точке (на расстоянии x от срединной плоскости) пластины толщиной h , охлаждаемой между плоскопараллельными плитами, имеющими температуру T_1 , рассчитывается по формуле

$$T(y, t) = T_1 - (T_1 - T_0) \delta T(h, y, t), \quad (5)$$

где $\delta T(h, y, t) = \frac{4}{\pi} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{2j+1} \exp\left[-a_j t \left(\frac{\pi(2j+1)}{h}\right)^2\right] \times \cos\left(\pi(2j+1) \frac{y}{h}\right)$; a_j – коэффициент теплопроводности в направлении оси y . Число учитываемых при расчете членов ряда j зависит от положения точки в сечении изделия и стадии охлаждения.

При охлаждении стержня прямоугольного сечения с размерами $b \times h$ распределение температуры как функции координат и времени задано в

виде, аналогичном (5):

$$T(x, y, t) = T_1 - (T_1 - T_0) \delta T(b, x, t) \delta T(h, y, t), \quad (6)$$

Коэффициенты температуропроводности a_x и a_y в направлении осей координат x и y , связанных с изделием, зависят от свойств компонентов и структуры материала в изделии.

Допустим, стеклонаполненный ПЭТФ в изделии состоит из хаотически ориентированных элементов, однонаправленно армированных стекловолокном, объемные доли армирующих волокон P_a и связующего (матрицы) P_c , массовые доли – C_a и C_c , плотность стекловолокна ρ_a , матричного ПЭТФ – ρ_c , удельные теплоемкости c_a и c_c , а удельные теплопроводности k_a и k_c соответственно. Тогда плотность композиции равна $\rho = \rho_a P_a + \rho_c P_c$, а удельная теплоемкость – $c_p = c_a C_a + c_c C_c$. Коэффициенты теплопроводности однонаправленного элемента в главных осях симметрии структуры – в направлении армирования (по оси x'_3) и в трансверсальных направлениях (в частности, по оси x'_1) – равны [7]:

$$\begin{aligned} k_{33}^o &= k_a P_a + k_c P_c; \\ k_{11}^o &= k_c [2k_c + k_a + 2(k_a - k_c) P_a] \times \\ &\times [2k_c + k_a - 2(k_a - k_c) P_a]^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Осредняя по ориентациям коэффициенты теплопроводности однонаправленных элементов, заданные выражением (7), находят коэффициенты теплопроводности материала k_x , k_y и k_z в заданной части изделия. Затем по известной формуле $a = k/c_p \rho$ вычисляют коэффициенты температуропроводности в направлениях осей x , y и z , необходимые для расчета изменений температуры в различных точках охлаждаемого изделия.

Методика эксперимента и расчета

Для исследований и получения композиций с различными наполнителями использовали вторичный ПЭТФ и отходы производства: ПЭТФ-флексы (ПЭТФ-ф) по ТУ РБ 37391 633.001-2000 (УП «Белвнешпродукт»), в том числе с красителем – 2 мас. % воска полиэтиленового окисленного (ПЭТФ-к) и с модификатором – 1 мас.% нигрозина спирторастворимого (ПЭТФ-н); отходы РЕТ 8200 ТУ РБ 03301552.001–95 (РЕТ II), образующиеся в ОАО «Могилевхимволокно»; отходы пленки упаковочной из РЕТ 8200 (РЕТ-п) и пленки металлизированной (РЕТ-м), образующиеся на СП «Амипак». Для получения стеклонаполненных композиций использовали стекловолокно ЕС 13–2400Т–54С ТУ РБ 300059047.051-2003, степень наполнения 30 (СВ30) и 40 (СВ40) мас. %. Стеклонаполненные композиции (длинноволокнистые литьевые материалы) получали путем пултрузионной пропитки стекловолокна полимерным расплавом, изделия изготавливали методами пултрузии

и литья под давлением [8, 9]. Для сравнения исследовали также стеклонаполненную композицию ПАТС–ВМ–ПЭТ–40 ТУ ВУ 440084698.158-2004.

Температуры плавления $T_{пл}$ и стеклования T_c ПЭТФ и композиций на его основе находили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводили в диапазоне температур 20–300 °С с помощью системы термического анализа МТ с модулем DSC30 фирмы METTLER. Масса навески 10 мг, скорость нагрева 5 °С/мин.

С помощью термопар ХК, подключенных к измерительной системе АДАМ–ПЭВМ, измеряли температуры приповерхностного и срединного слоев образца с размерами 20×20×8 мм, вырезанного из изделий (втулка изолирующая КБ (Р10-4341-1) ТУ РБ 7000117487.010-2005), полученных литьем под давлением. Путем сравнения с результатами расчета температуры по формуле (5) оценивали коэффициенты температуропроводности материала.

Стандартные образцы для определения механических свойств (толщиной 3 мм для испытаний на растяжение, 4 и 10 мм – на изгиб) отливали на машине KuASY 100/25 (температура цилиндра 265–285 °С, сопла 275 °С; частота вращения шнека 30–50 об/мин; скорость впрыска 40–60 мм/с; давление впрыска 60–100 МПа; температура формы 20–80 °С). Для определения модуля упругости и разрушающего напряжения в аморфной и закристаллизованной зонах из стандартного образца вырезали микрообразцы с размерами поперечного сечения 2×3 мм. Усилия и перемещения измеряли с помощью тензометрической системы с преобразователями АДАМ, подключенными к ПЭВМ.

Изделия в виде пластин толщиной 8 мм с отверстием отливали в ОАО «Могилевхимволокно» на машине KuASY 1400/250 при температуре цилиндра 270–290 °С, сопла 290 °С. Частота вращения шнека 40–60 об/мин, скорость впрыска 40–60 мм/с, давление впрыска 80–100 МПа, температура формы 20±4 °С. С помощью ИК-термометра Raytek Raynger ST (погрешность ±0,5 °С) контролировали температуру поверхности формообразующих элементов литьевой формы и температуру поверхности изделий. Из изделий вырезали образцы для определения механических свойств и изготавливали микрошлифы для анализа структуры материала в различных сечениях. Длину и ориентацию стеклянных волокон определяли после выжигания матричного полимера. По ориентации пучков волокон оценивали параметры распределения углов, задающих ориентацию волокон.

Черно-белое изображение микрошлифов (рис. 2, а) сканировали с разрешением не менее 800 пикс/дюйм. С помощью компьютерной программы Adobe Photoshop CS3 по гистограмме распределения (рис. 2, б) определяли пограничный

уровень серого, по которому согласно функции «Процентиль» оценивали долю выделенной площади. Ее принимали в качестве одной из характеристик размеров закристаллизованной части сечения.

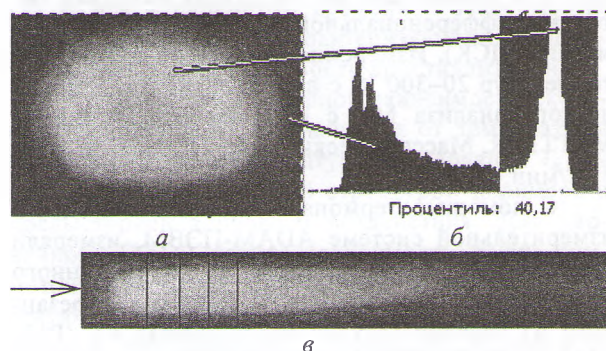


Рис. 2. Сечения образцов: *a* – из РЕТ II; *б* – гистограмма распределения серого; *в* – из ПЭТФ-φ + СВ40 (линиями показаны сечения, в которых измеряли микротвердость). Темная – преимущественно аморфная, светлая – более закристаллизованная части

На приборе ПМТ-3М (в НИЦ проблем ресурсосбережения НАН Беларуси, Гродно) при нагрузках на индентор в диапазоне от 0,2 до 0,8 Н оценивали микротвердость по Виккерсу материала в различных сечениях микрошлифов стандартных образцов для испытаний на изгиб (4×10 мм), полученных литьем под давлением (рис. 2, *в*). В качестве показателя, характеризующего степень кристалличности, принимали величину $c_{HV} = k_F \Delta HV / HV_0$, где k_F – коэффициент, зависящий от нагрузки F на индентор; $\Delta HV = HV - HV_0$; HV – микротвердость в данной точке сечения; HV_0 – микротвердость на периферии образца (в преимущественно аморфной области).

Принципиальная возможность автоматизировать построение координатной зависимости показателя степени кристалличности композиций на основе ПЭТФ по сечениям образцов или изделий имеется при использовании микросклерометра, оснащенного индентором, перемещаемым при заданном нормальном усилии по поверхности микрошлифов. Однако ввиду подобия зависимости глубины погружения индентора от твердости поверхностного слоя и сопротивления его перемещению при заданной нагрузке затрудняется идентификация участков. В связи с этим разрешающая способность этого метода оказалась недостаточной для количественной оценки степени кристалличности.

Изменение кристалличности ПЭТФ по сечению образцов, формируемых при различных режимах, находили, решая численно (в MathCAD) связанные уравнения кинетики кристаллизации (1) и теплопроводности (в форме (5) или (6)) при заданных на границе условиях и коэффициентах температуропроводности, рассчитанных с учетом ориентации волокон.

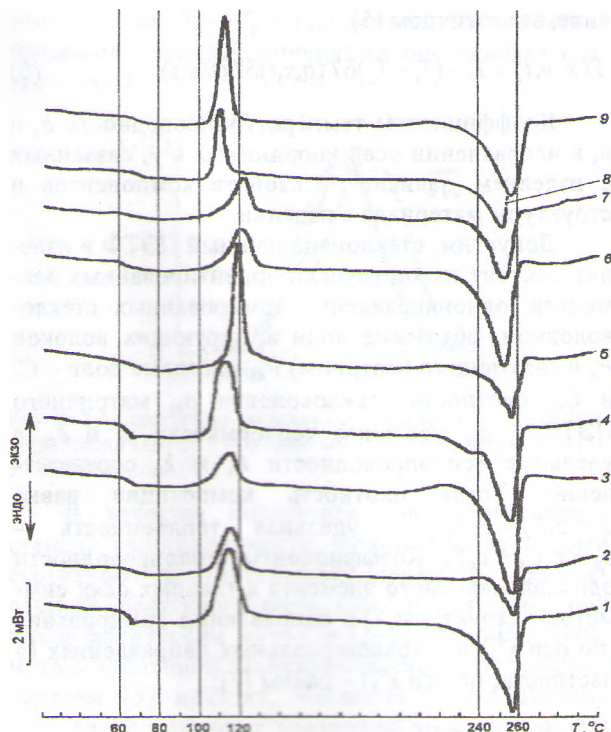


Рис. 3. ДСК-кривые нагрева ПЭТФ и композиций на его основе: 1 – ПЭТФ-φ; 2 – ПЭТФ-φ + СВ40; 3 – ПЭТФ-к; 4 – ПЭТФ-н + СВ40; 5 – РЕТ-п; 6 – РЕТ-м; 7 – РЕТ-м + СВ40 (пултрузия); 8 – РЕТ-м + СВ40 (литье); 9 – ПАТС-ВМ-ПЭТ-40

Наряду со степенью кристалличности ПЭТФ, заданной в виде функции координат сечения образца и изделия, рассчитанной с учетом размеров образца, структуры материала и условий охлаждения, находили интегральную характеристику – среднее по сечению значение степени кристалличности.

Результаты эксперимента и расчета и их обсуждение

Анализ данных ДСК (рис. 3) свидетельствует о некотором различии температур стеклования и плавления исследованных композиций, однако это различие невелико: первый пик, соответствующий «холодной» кристаллизации при нагревании твердого полимера [10], находится в диапазоне 110–122 °С, а второй пик, соответствующий плавлению, – в диапазоне температур 251–257 °С. При этом нет оснований считать значимым влияние на температуры превращения матричного ПЭТФ присутствия в композициях стеклянных волокон, а также иных наполнителей и модификаторов. Очевидно, несущественно влияние и продуктов деструкции: полимер в композициях 2, 4 и 8 подвергался по меньшей мере трехкратному нагреву выше температуры плавления, то как значения температур «холодной» кристаллизации, так и температур плавления этих композиций, зарегистрированные по методу ДСК, отличаются не столь существенно, как вязкость расплава. Таким образом, параметры температурной зависимости константы скорости кристаллизации ПЭТФ, за-

данной в форме (3) или (4), для исследованных композиций имеют близкие значения.

Можно было ожидать, что изменение структуры матричного полимера в результате кристаллизации повлечет за собой изменение коэффициентов температуропроводности в процессе охлаждения образцов и изделий. Однако, как видно из рис. 4, значения температуры, измеренные как в центре образца, так и вблизи его поверхности, с высокой точностью согласуются с расчетными, полученными по формуле (5), где коэффициент температуропроводности принят с учетом состава и ориентации волокон, но неизменным в процессе охлаждения из расплава. Среднее квадратическое отклонение экспериментальных значений температуры от расчетных не превышает 2% для центра образца и 6% для точки вблизи поверхности. Экспериментальный коэффициент температуропроводности композиции РЕТ-м + СВ40 перпендикулярно плоскости плиты равен $0,13 \text{ мм}^2/\text{с}$ и незначительно отличается от рассчитанного по свойствам компонентов и параметрам структуры данной композиции.

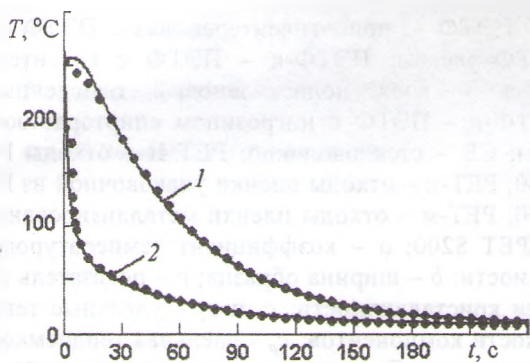


Рис. 4. Изменение температуры в центре (1) и вблизи поверхности (2) при охлаждении пластины толщиной 8 мм. Линия – расчет по формуле (5), точки – эксперимент

Изменение кристалличности по сечению образца с размерами сечения 4×10 мм, полученного из композиции ПЭТФ-ф + СВ40 литьем под давлением в форму с температурой поверхности 20°C , вполне согласуется с координатной зависимостью показателя степени кристалличности $s_{\text{нв}}$, найденной по результатам измерения микротвердости (рис. 5). При этом температурная зависимость константы скорости кристаллизации принята согласно формуле (4) (см. кривую (3) на рис. 1), ее параметры $m = 7,7 \cdot 10^{-10}$ и $q = 4,4$, а параметры константы скорости (2), найденные по значениям показателя степени кристалличности в центре и на периферии образца, равны $k_c = 2,52$ и $n = 1,16$.

Линии равного уровня для показателя кристалличности, построенные на рис. 5, б по результатам расчета согласно формуле (1) с учетом распределения температуры в сечении, следующего из формулы (6), согласуются с типичными изображениями микршлифов образцов прямоуголь-

ного сечения, полученных литьем под давлением (см. рис. 2, в).

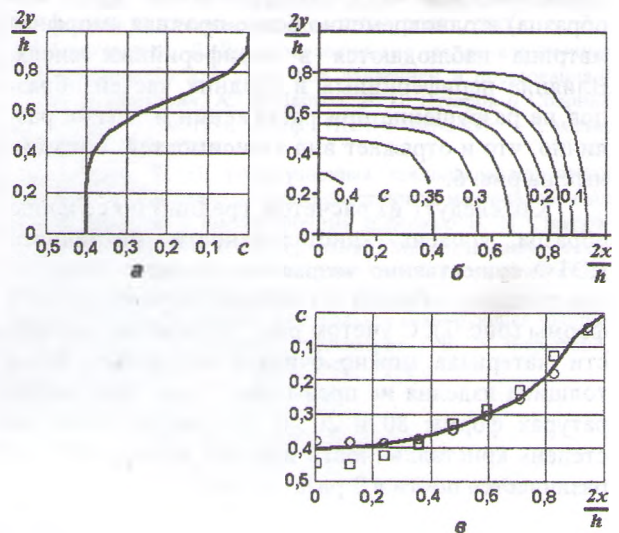


Рис. 5. Расчетные (линии) и экспериментальные (О – при нагрузке на индентор 0,2 кН; □ – 0,8 кН) значения показателя степени кристалличности в образце из ПЭТФ-ф + СВ40: а – зависимость по оси y (по толщине образца); б – линии уровня в первой четверти сечения; в – зависимость по оси x (по ширине образца)

Метод обработки изображений дает некоторую характеристику кристалличности как долю площади, ограниченной заданным уровнем серого. Но этот условный показатель кристалличности ПЭТФ определяется с погрешностью, зависящей от состава композиции (наличия наполнителей, красителей и т. п.), поэтому необходимо сопоставление с результатами измерений иным методом, например по относительному значению микротвердости. При этом можно ограничиться измерениями только в двух-трех точках (см. рис. 5).

В результате испытаний микрообразцов с размерами сечения 2×3 мм, вырезанных из разных частей стандартного образца для испытаний на изгиб (10×15 мм), установлено, что разрушающие напряжения при изгибе и сжатии в периферийной (преимущественно аморфной) области в 1,5–2 раза выше, чем в центральной, более закристаллизованной. Модули упругости различаются не столь существенно. Материал в закристаллизованной части образца более хрупкий (разрушается при меньших значениях относительных удлинений).

На показатели прочности стеклонаполненного ПЭТФ влияет не только степень кристалличности матричного полимера, но и ориентация волокон в образце. В большей мере это относится к длинноволокнистым композициям. К тому же прочность имеет значительный разброс ввиду неоднородности структуры композита. Из рис. 6 видно, насколько снижается прочность вторичных ПЭТФ, армированных длинными стеклянными волокнами, по мере увеличения средней по пло-

щади сечения образца степени кристалличности матричного полимера. Наиболее благоприятная ориентация волокон (преимущественно вдоль оси образца) и одновременно более прочная аморфная матрица наблюдаются в периферийных слоях. Влияние периферийных и средних частей образцов на разрушение при растяжении и изгибе различно, что и отражает вид зависимостей, показанных на рис. 6.

Как следует из расчетов, средний по сечению образца уровень кристалличности матричного ПЭТФ существенно возрастает по мере увеличения толщины образца и температуры поверхности формы (рис. 7). С учетом рис. 6 снижение прочности материала можно считать небольшим, если толщина изделия не превышает 4 мм. При температурах формы 80 и 20 °С средняя по сечению степень кристалличности изделий толщиной 8 мм различается почти в 2 раза (см. рис. 7).

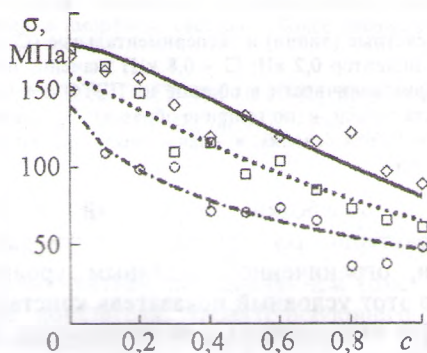


Рис. 6. Связь между разрушающими напряжениями стеклонаполненных композиций (○ – растяжение; □ – сжатие; ◇ – изгиб) и средней степени кристалличности матричного ПЭТФ

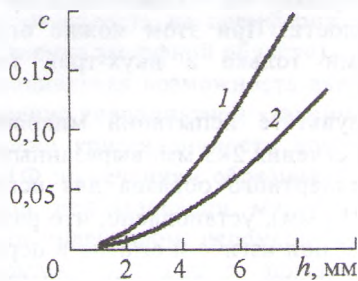


Рис. 7. Зависимость средней по сечению степени кристалличности ПЭТФ в стеклонаполненной композиции (40 мас. %) от толщины изделия при температуре поверхности формы 80 °С (1) и 20 °С (2)

Увеличение продолжительности выдержки в форме или вне ее при температуре ниже температуры стеклования не приводит к увеличению прочности материала в изделиях, если процесс кристаллизации матричного ПЭТФ к моменту извлечения изделия уже завершен. Этот вывод, вытекающий из теории, подтвердили результаты испытаний на изгиб и сжатие втулок изолирующих, полученных из ПЭТФ. Прочность втулок, подвергнутых после извлечения из формы дополнительному тепловому воздействию при температурах ниже температуры стеклования (в экспери-

менте 80 °С в течение 4 ч), остается неизменной.

Вывод

Предложена модель, позволяющая по известным параметрам структуры стеклонаполненных композиций на основе ПЭТФ и условиям охлаждения оценивать влияние кристаллизации ПЭТФ на прочность материала в изделиях и находить режимы охлаждения, более подходящие по критериям прочности.

Авторы признательны С. С. Песецкому, дискуссии с которым стимулировали данное исследование; коллегам, тщательно выполнившим измерения, – С. В. Лепеше (микротвердость), Л. М. Шостак (ДСК) – и Н. П. Пустошилову за содействие при исследовании в ОАО «Могилевхимволокно» режимов изготовления изделий.

Исследования выполнены согласно заданию 1.29 ГППИ «Полимерные материалы и технологии», финансируемому Министерством образования Республики Беларусь.

Обозначения

ПЭТФ – полиэтилентерефталат; ПЭТФ-ф – ПЭТФ-флексы; ПЭТФ-к – ПЭТФ с красителем (здесь – воск полиэтиленовый окисленный); ПЭТФ-н – ПЭТФ с нигрозином спирторастворимым; СВ – стекловолокно; РЕТ II – отходы РЕТ 8200; РЕТ-п – отходы пленки упаковочной из РЕТ 8200; РЕТ-м – отходы пленки металлизированной из РЕТ 8200; a – коэффициент температуропроводности; b – ширина образца; c – показатель степени кристалличности; c_a и c_c – удельные теплоемкости компонентов; c_p – удельная теплоемкость композиции; C_a – массовая доля армирующих волокон; C_c – массовая доля связующего; $f_c(t)$ – скорость кристаллизации; h – толщина изделия (образца); HV – микротвердость по Виккерсу; HV_0 – микротвердость аморфной области образца; k_x – коэффициент теплопроводности в направлении x ; k_a и k_c – удельные теплопроводности компонентов; k_c – параметр временной зависимости скорости кристаллизации; $k_T(T)$ – коэффициент температурной зависимости скорости кристаллизации; m – параметр распределения Вейбулла; n – показатель степени во временной зависимости скорости кристаллизации; P_a – объемная доля армирующих волокон; P_c – объемная доля связующего; q – параметр распределения Вейбулла; t – время; T – температура; T_0 – начальная температура; T_1 – температура поверхности; T_m – температура, соответствующая максимальной скорости кристаллизации; $T_{пл}$ – температура плавления; T_c – температура стеклования; $T(t)$ – изменение температуры; ρ – плотность композиции; ρ_a и ρ_c – плотности армирующих волокон и связующего; σ – разрушающее напряжение.

Литература

1. Евсей, А. В. Переработка ПЭТФ-бутылок методом литья под давлением / А. В. Евсей, Н. Р. Прокопчук // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2005. – Т. 10 – № 4. – С. 48–53.
2. Кудян, С. Г. Молекулярно-структурные превращения полиэтилентерефталата при его переработке из расплава / С. Г. Кудян, О. В. Филимонов, С. С. Песецкий // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2007. – Т. 12. – № 3. – С. 27–32.
3. Старжинский, В. Е. Точные пластмассовые детали и технология их получения / В. Е. Старжинский, А. М. Фарберов, С. С. Песецкий и др. – Мн.: Наука и техника, 1992. – 307 с.
4. Миронович, Л. Л. Исследование холодной кристаллизации полиэтилентерефталата / Л. Л. Миронович, Е. В. Гарман, Д. Г. Лин, А. П. Тимошенко // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2005. – Т. 10. – № 3. – С. 88–91.
5. Привалко, В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В. П. Привалко. – Л.: Химия, 1984. – 240 с.
6. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – М.: Высшая школа, 1967. – 599 с.
7. Ставров, В. П. Механика композиционных материалов / В. П. Ставров. – Минск: БГТУ, 2008. – 260 с.
8. Наркевич, А. Л. Длинноволокнистые стеклонаполненные термопласты для литья под давлением и прессования // А. Л. Наркевич, А. В. Марков, В. П. Ставров // *Сборник трудов науч.-техн. конф. ПОЛИКОМ-2000*. – Гомель, 2000. – С. 117–121.
9. Ставров, В. П. Пултрузионная технология получения стеклоармированных термопластичных материалов и их применение в высокопрочных изделиях / В. П. Ставров, А. Л. Наркевич, О. И. Карпович // *Материалы науч.-техн. конф. Новые технологии и химической промышленности*. Ч. 1 – Минск: БГТУ, 2002. – С. 55–56.
10. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

Narkevich A. L. and Stavrov V. P.

Influence of structure and cooling regimes on crystallization of glass-fibre reinforced secondary PETF in articles.

The crystallization of secondary PETF filled with glass fibers by cooling of articles are investigated. The effect of fiber orientation, the geometry and dimensions of articles, and regimes of their cooling on the crystallinity of PETF and properties of the material in the articles. The method of composite structure and cooling regimes effect on degree of crystallinity of polymer matrix is proposed. The applicability of the proposed model for specifying the regimes of cooling of the articles produced from secondary glass-filled PETF is demonstrated.

Поступила в редакцию ---.---.200-

© А. Л. Наркевич, В. П. Ставров, 2009