

УДК 541.64:678.84

КИНЕТИКА ЭКСТРУЗИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

*Крючков А. Н., Баранов А. О., Дорфман И. Я.,
Ерина Н. А., Прут Э. В., Ениколопян Н. С.*

Исследована кинетика экструзии изотактического ПП в твердом состоянии при различных размерах конических фильтров. Показано, что на кривых изменения длины экструдата и давления от времени экструзии имеется несколько областей, связанных с переходом от нестационарного к стационарному течению. Предложено механическое описание экструзии на основе теории пластичности с учетом ориентационного упрочнения полимеров.

В настоящее время экструзия полимеров ниже температуры плавления — один из интенсивно развивающихся методов получения высокоориентированных материалов [1, 2]. Его преимуществом по сравнению с другими методами получения высокоориентированных полимеров (холодной вытяжкой [3], ориентационной кристаллизацией из расплава [4] или раствора [5]) является возможность получения изделий из промышленных полимеров с необходимой формой сечения и повышенной жесткостью и прочностью.

Исследование твердофазной экструзии полимеров было начато Портнером с соавт. [6]. Дальнейшие разработки в основном посвящены изучению структуры и физико-механических свойств экструдатов [7, 8]. Лишь в последнее время предпринимаются попытки описать механику процесса с учетом особенностей полимерного материала [9].

В данной работе исследована кинетика экструзии ПП в твердом состоянии при различных условиях. Предложено механическое описание процесса экструзии.

Был исследован изотактический ПП с $M_w=3,38 \cdot 10^5$, индексом расплава 1,84 г/10 мин. Принципиальная схема устройства для проведения твердофазной экструзии показана на рис. 1. Контроль за температурой во время экструзии осуществляли с помощью двух термопар, показывающих температуру в матрице и на выходе из фильтров. Необходимое для экструзии давление получали на испытательной машине «Инстрон 1196».

Экструзию ПП в твердом состоянии проводили следующим образом: гранулы ПП распавляли при 220° , затем после термостатирования в течение 30 мин ПП медленно охлаждали до 100° со скоростью 2 град/мин, при постоянном давлении 10 МПа для предотвращения появления макропустот и дефектов. Получали макроскопически бездефектную твердую заготовку. После этого заготовку нагревали до заданной температуры экструзии и термостатировали в течение 30 мин. Экструзию проводили при постоянной скорости движения поршня 1 мм/мин. В процессе эксперимента измеряли давление экструзии и длину экструдата на выходе из фильтров. В качестве формующего инструмента использовали латунные конические фильтры с углом входа $2\Phi=45^\circ$, внутренним диаметром $D=10$ мм и различными выходными диаметрами $d=3, 4, 5$ и 7 мм. Цилиндрические части фильтров длины l характеризовались отношением $l/d=3,30; 3,25; 3,40$ и $3,14$ соответственно.

Одним из основных параметров, характеризующих материал, экструдированный через коническую фильтру, является максимальная степень вытяжки λ_{\max} , определяемая формулой $\lambda_{\max}=(D/d)^2$. Таким образом, фильтры с выходными диаметрами 3, 4, 5, 7 мм имели $\lambda_{\max}=11,1; 6,25; 4,0; 2,04$. Экструзию ПП в твердом состоянии проводили без применения смазки. Температура матрицы (150°) и температура на выходе из фильтров (145°) была одной и той же во всех экспериментах.

При экструзии ПП ниже температуры плавления через коническую фильтру были получены прозрачные экструдаты с гладкой поверхностью без видимых внешних дефектов, за исключением экструдата с $\lambda_{\max}=11,1$, обладающего высокой жесткостью. Поверхность экструдата с $\lambda_{\max}=11,1$ имела дефекты в виде спирально закрученных трещин. Диаметр полученных экструдатов незначительно превосходил выходной диаметр фильтры.

При экструзии ПП с постоянной скоростью движения поршня v_p , скорость изменения длины экструдата L должна быть пропорциональна скорости движения поршня, как следует из соотношения $v_s = \lambda_{\max} v_p$. Вследствие этого зависимость L от времени должна быть линейной: $L = v_s t = \lambda_{\max} v_p t$. Однако на рис. 2, на котором приведены экспериментальные зависимости изменения длины экструдата от времени экструзии, на начальной стадии экструзии наблюдается индукционный период, в течение которого независимо от λ_{\max} материал вообще не экструдируется, затем следует участок, на котором наблюдается отклонение зависимости $L(t)$ от линейной, и величина этого нелинейного участка увеличивается с увеличением максимальной степени вытяжки λ_{\max} .

Параллельно с определением $L(t)$ изучали изменение давления P от времени экструзии. Графики зависимости $P(t)$ приведены на рис. 3. Следует отметить, что зависимости $P(t)$ для фильтров с различной λ_{\max} имеют три характерных участка: быстрый рост давления экструзии до некоторой максимальной величины P_{\max} ; резкое падение давления экструзии до величины P_s ; линейное незначительное уменьшение давления.

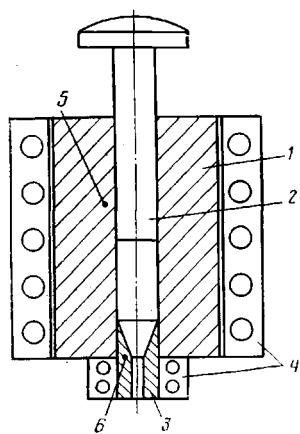
Рис. 1. Установка для проведения твердофазной экструзии: 1 – матрица, 2 – поршень, 3 – фильтра, 4 – система обогревания, 5, 6 – термопары

При описании экструзии ПП через конические фильтры необходимо учитывать, что полимер, находящийся в начале экструзии, в конической части фильтра в ходе экструзии испытывает различную степень вытяжки. Учитывая неразрывность материала в ходе экструзии и используя геометрические характеристики фильтра, можно получить следующую зависимость изменения степени вытяжки по длине экструдата

$$\lambda = \left(1 + \frac{6 \operatorname{tg} \Psi \cdot r}{d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

при этом λ растет от значения $\lambda=1$ до $\lambda=\lambda_{\max}$, после чего остается постоянной. На рис. 4 приведены зависимости степени вытяжки от длины экструдата для фильтров с различными λ_{\max} .

Сопоставление приведенных на рис. 2 и 3 зависимостей с результатами расчета степени вытяжки от длины экструдата (рис. 4) позволяет представить процесс экструзии ПП следующим образом: на начальной стадии экструзии происходит уплотнение материала и залечивание микродефектов, возникающих в процессе приготовления заготовки, при этом давление экструзии линейно возрастает до некоторого значения, определяемого, по всей видимости, силами трения ПП о стенки матрицы и фильтра. Затем начинается экструзия материала и быстрый рост давления до значения P_{\max} (рис. 3), при этом из конуса фильтра экструдируется материал с переменной степенью вытяжки. При достижении P_{\max} материал получает максимальную степень вытяжки λ_{\max} . Нестационарность экструзии, наблюдавшаяся по отклонению $L(t)$ от линейности (рис. 2), может быть вызвана постепенным формированием зоны пластического течения, распространяющейся от выхода фильтра и заполняющей затем всю коническую часть. Дальнейшее падение давления после достижения P_{\max} связано с переходом материала к стационарному режиму экструзии и объясняется различием в величинах статического и динамического трения ПП в фильтре. На этом



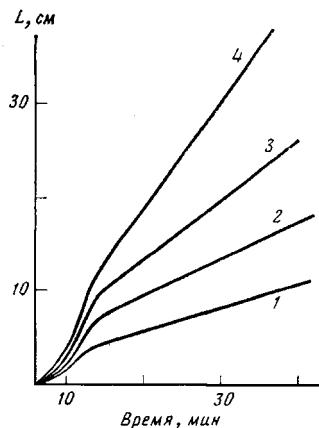


Рис. 2. Зависимость длины экструдата от времени экструзии. Здесь и на рис. 3 и 4 $\lambda_{\max}=2,04$ (1); 4,0 (2); 6,25 (3) и 11,1 (4)

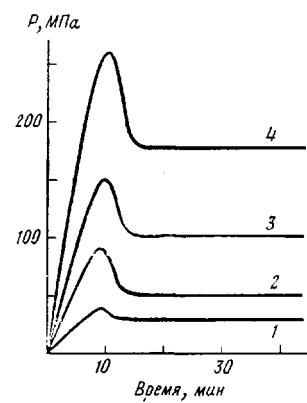


Рис. 3. Зависимость давления экструдации от времени экструзии

участке наблюдается переход от нелинейной к линейной зависимости длины экструдата $L(t)$ от времени (рис. 2).

Следующий этап экструзии характеризуется стационарным процессом пластического течения материала в конусе фильтры и установившейся областью пластического течения. При этом наблюдается линейная зависимость длины экструдата от времени экструзии.

Дальнейшее слабое падение P_o связано с уменьшением потерь на трение вследствие снижения поверхности контакта полимера со стенками цилиндрической матрицы.

Как было отмечено выше, одной из целей данной работы является описание механики экструзии полимеров в твердом состоянии, в частности ПП. Непосредственное применение для описания процесса экструзии ПП в твердом состоянии теории процессов объемного прессования металлов [10, 11] не дает положительного результата. При изучении объемного прессования металлов экспериментально и теоретически было показано, что зависимость давления прессования от степени вытяжки является логарифмической [12]. Однако, как видно из рис. 5, зависимость давления экструзии на стационарном участке P_o (а также максимального давления экструзии P_{\max}) от λ_{\max} для ПП близка к линейной, что не может быть обосновано с точки зрения обычно используемых для металлов представлений теории пластичности. Для объяснения полученной линейной зависимости естественно принять модель пластического течения, учитывающую наличие ярко выраженного ориентационного упрочнения полимеров, т. е. предположить, что предел текучести σ материала, испытавшего деформацию, является функцией степени вытяжки λ , характеризующей эту деформацию. Будем предполагать, что справедлив степенной закон упрочнения

$$\sigma = \sigma_0 \lambda^m, \quad (2)$$

где σ_0 — предел текучести неориентированного материала, λ — степень вытяжки, m — параметр, определяемый в отдельном эксперименте.

Формула для давления экструзии, т. е. для того давления, которое устанавливается при продавливании с постоянной скоростью, может быть получена из теории пластичности следующим образом. Примем приближение радиального пластического течения [12], дающее удовлетворительные результаты при малых углах ϕ . Пусть ось z координатной системы направлена вдоль оси конуса, σ — предел текучести ПП; $\sigma_1 = -q\sigma$, $\sigma_2 = \sigma_3 = -r\sigma$ — главные напряжения; $Q = Q(z)$ — сила, действующая в направлении оси z на сечение, находящееся на расстоянии z от вершины конуса; $r = r(z)$ — радиус рассматриваемого сечения. Поскольку $Q = \pi r^2 q\sigma$, сила, действующая на слой $[z, z+dz]$ полимера, равна $dQ = \pi r^2 \sigma d\sigma + \pi r^2 q\sigma dr$. Эта сила

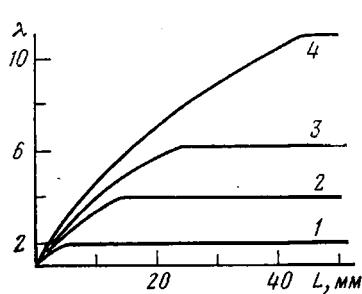


Рис. 4. Изменение степени вытяжки по длине экструдата

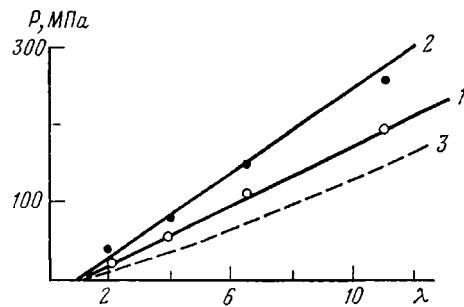


Рис. 5. Сопоставление экспериментально полученных зависимостей давления экструзии P_e (1) и максимального давления экструзии P_{\max} (2) от максимальной степени вытяжки λ_{\max} с теоретической зависимостью (3)

уравновешивается суммой составляющих сил трения и сил нормального давления на стенку конуса, равной $dF = 2\pi\sigma(1+k\operatorname{ctg}\psi)\cdot r dr$, где k — коэффициент трения на границе металл — полимер. Приравнивая эти силы, учитывая принятый закон упрочнения (2) и условие пластического течения $p-q=1$, получаем

$$\frac{r}{2} \frac{dq}{dr} + (1-m)q - (1+k\operatorname{ctg}\psi)(1+q) = 0$$

Интегрирование этого уравнения с учетом граничных условий на выходе конуса фильтры $q=0$ при $r=d/2$ приводит к выражению

$$q = \frac{1+k\operatorname{ctg}\psi}{m+k\operatorname{ctg}\psi} \left[\left(\frac{2r}{d} \right)^{2(m+k\operatorname{ctg}\psi)} - 1 \right]$$

Отсюда имеем

$$P_e = \sigma_0 \frac{1+k\operatorname{ctg}\psi}{m+k\operatorname{ctg}\psi} \left[(\lambda_{\max})^{(m+k\operatorname{ctg}\psi)} - 1 \right] \quad (3)$$

Величину коэффициента трения k оценивали по падению давления экструзии в стационарном режиме (рис. 3), связанному с уменьшением поверхности контакта материала и фильтры. По этой оценке k имеет порядок 0,05, так что членом $k\operatorname{ctg}\psi$ можно во всех случаях пренебречь. Что касается показателя m , то он может быть установлен независимыми экспериментами по определению предела текучести ПП, испытавшего различную степень вытяжки. Нами для этой цели использован начальный отрезок экструдата, в котором, согласно формуле (1), можно найти части, испытавшие любую степень вытяжки, заключенную между 1 и λ_{\max} (рис. 4). Эти исследования показали, что значение $m=1,4$ с хорошей точностью описывает ориентационное упрочнение ПП.

На рис. 5 (штриховая линия) построена зависимость $P(\lambda_{\max})$ согласно формуле (3) при $m=1,4$, $k\operatorname{ctg}\psi \ll 1$, где $\sigma_0=8 \text{ МПа}$ — значение предела текучести при температуре экструзии. Кривые 1 и 2 на том же рисунке описывают соответственно наблюдаемые экспериментально величины давления экструзии в режиме установившегося пластического течения и в начальной фазе. Можно полагать, что согласие кривой 1 с формулой (3), описывающей зависимость $P_e(\lambda_{\max})$ в режиме стационарной экструзии, удовлетворительное.

В рамках изложенного выше подхода становится понятным образование спиральных дефектов при экструзии через фильтру с большой λ_{\max} . Это вызвано тем, что при больших степенях вытяжки предел текучести становится близок пределу прочности и всякая локальная неоднородность течения приводит к разрушению материала. По всей видимости, предложенное механическое описание экструзии в твердом состоянии пригодно для широкого класса аморфно-кристаллических полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibson A. G., Ward I. M. *Polymer Engng Sci.*, 1980, v. 20, № 8, p. 1229.
2. Bigg D. M. *Polymer Engng Sci.*, 1976, v. 16, № 11, p. 725.
3. Capuccio G. *Macromolec. Chem.*, 1981, v. 4, № 1, p. 197.
4. Torfs J. C. M., Pennings A. J. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1981, v. 26, № 2, p. 303.
5. Smith P., Lemstra P. J. J. *Mater. Sci.*, 1980, v. 15, № 2, p. 505.
6. Southern J., Porter R. S. *Polymer Preprints*, 1969, v. 10, № 2, p. 1028.
7. Zachariades A. E., Mead M. T., Porter R. S. *Chem. Revs.*, 1980, v. 80, № 4, p. 351.
8. Nakayama K., Kanetsuna H. *J. Mater. Sci.*, 1975, v. 10, № 4, p. 1105.
9. Ward I. M. *Angew. Macromolec. Chem.*, 1982, v. 109/110, № 1759, p. 25.
10. Гун Г. Я. Теоретические основы обработки металлов давлением. М.: Наука, 1980.
11. Томсен Э., Янг Ч., Кобояши Ш. Механика пластических деформаций при обработке металлов. М.: Машиностроение, 1969.
12. Гофман О., Закс Г. Введение в теорию пластичности. М.: Машгиз, 1957.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29.IV.1983

KINETICS OF EXTRUSION OF POLYPROPYLENE IN SOLID STATE

**Kryuchkov A. N., Baranov A. O., Dorfman I. Ya., Yerina N. A.,
Prut E. V., Yenikolopyan N. S.**

Summary

Kinetics of extrusion of isotactic PP in solid state has been studied for various dimensions of conic spinnerets. On the curves of change of the extrudate length and pressure with extrusion time there are several regions related with transition from nonstationary to stationary flow. The mechanical description of extrusion is proposed based on the theory of plasticity taking into account the orientational strengthening of polymers.