

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОЭКСТРУЗИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ НА ЕГО СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ

**Цыганков С. А., Деменчук Н. П., Мясников Г. Д.,
Корчагин А. Г., Мартынов М. А.**

Приведены результаты исследования формования ПЭ низкой плотности в твердофазном состоянии методом гидростатической экструзии. Получены зависимости давления выдавливания от экструзионного отношения, температуры экструзии, угла формующей матрицы и скорости выхода экструдата. ПЭ низкой плотности достаточно хорошо подвергается переработке таким методом, причем его упругие и прочностные характеристики возрастают при этом в 7 раз. Полученный материал имеет анизотропную мелкокристаллическую структуру с высокой степенью молекулярно-кристаллитной ориентации.

В настоящее время внимание многих исследователей привлекает проблема создания высокопрочных материалов, получаемых на основе высокоориентированных полимеров. Технология получения высокоориентированных полимеров развивается в двух направлениях: ориентация либо вязкотекучем, либо в твердофазном состояниях. Среди технологических приемов и способов достижения высокой ориентации, относящихся к первому направлению, особое место занимает ориентационная кристаллизация [1]. Второе направление включает в себя различные способы достижения высоких пластических деформаций в процессе формоизменения, таких как вытяжка, фильерное волочение, прокатка, твердофазная поршневая и гидростатическая экструзия и другие операции обработки материалов давлением.

Настоящая статья посвящена изучению одного из способов холодного формоизменения материала — гидростатической экструзии [2].

В этом способе реализуются практически все основные преимущества холодного формоизменения материалов: снижение до минимума значительных сил трения, обычных для операций такого рода, наиболее приятная схема напряженного состояния обрабатываемого материала, эффект влияния гидростатического давления на механические свойства материалов. В настоящее время получены сведения об успешном осуществлении гидроэкструзии некоторых полимерных материалов [3–5]. Наиболее интенсивно гидроэкструзия и свойства экструдата исследуются на примере ПЭ высокой плотности [6, 7].

Цель настоящей работы — детальное изучение гидроэкструзии ПЭ низкой плотности (ПЭНП) и влияния его параметров на структуру и свойства получаемых экструдатов.

В качестве объекта исследования был выбран ПЭНП марки 169042-040. Образцы для исследований получали экструзией из расплава в виде прутка диаметром 1 см. Материал имел следующие исходные характеристики: модуль упругости $E=160$ МПа, предел текучести $\sigma_t=10,7$ МПа, относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_p=500\%$, $T_{пл}=380$ К, плотность $\rho=924$ кг/м³.

Лабораторная установка для проведения исследований (рис. 1) представляла собой нагреваемый и терmostатируемый контейнер высокого давления, внутри которого установлена полимерная заготовка. В контейнер подавали жидкость (силиконовое масло ПС-5) и создавали высокое давление. По достижении определенного давления начиналось истечение образца через матрицу с очком заданного профиля.

Контролируемыми параметрами процесса являлись температура T , давление p , скорость выхода экструдата v , полуугол конуса матрицы α и задаваемое экструзионное отношение (степень экструзионной вытяжки) $R=F_1/F_2$, где F_1 — площадь

поперечного сечения заготовки, F_2 – площадь поперечного сечения очка матрицы.

Измерение температуры проводили термопарой, введенной в рабочий объем камеры. Контроль за скоростью выхода экструдата осуществляли с помощью специального датчика, установленного на матрицодержателе установки. Необходимое давление выдавливания контролировали грузопоршневым манометром МП-2500, включенным в гидравлическую схему установки.

Опыты по гидроэкструзии ПЭНП проводили при различных температурах, экструзионных отношениях, углах формующей матрицы и скоростях выхода экструдата. Зависимым параметром являлось гидростатическое давление p .

На рис. 2 представлена зависимость $p(R)$ в процессе экструзии через матрицу с углом $2\alpha=60^\circ$ при различных температурах и $v=1,7$ мм/с. Видно, что степень экструзионной вытяжки существенно влияет на величину необходимого давления выдавливания.

Эта зависимость носит нелинейный характер.

Повышение температуры экструзии приводило к снижению давления. Температуру твердофазной гидростатической экструзии варьировали в пределах от 293 до 363 К. Однако качество поверхности прутков при экструзии выше 343 К было плохим, процесс протекал нестабильно, выход экструдата осуществляли рывками, а при 363 К и выше экструдат имел форму спирали. По-видимому, при температурах экструзии, близких к $T_{\text{пп}}$, вследствие дополнительного разогревания материала, вызванного формоизменением, в местах соприкосновения с металлической матрицей возможно плавление и проскальзывание экструдата. Для ПЭНП увеличение температуры не приводило к росту степени экструзионной вытяжки исследуемого материала.

Геометрия матрицы в значительной степени оказывает влияние на распределение пластической деформации по сечению экструдата, что существенно сказывается на его механических характеристиках. Опыты проводили на матрицах с заходными углами 30, 60 и 90° .

Рис. 1. Лабораторная установка для проведения исследований по твердофазной гидроэкструзии полимеров: 1 – полимерная заготовка, 2 – плунжер, 3 – матрица, 4 – герметизирующие прокладки, 5 – обогреватель

Методом разрезных образцов с нанесенной координатной сеткой показала, что более равномерное распределение пластической деформации по сечению экструдата наблюдается при $2\alpha=30^\circ$. Минимум же необходимого давления выдавливания (рис. 3) оказался при $2\alpha=60^\circ$. Этот угол был принят за оптимальный, и в дальнейшем на матрице с углом 60° были получены образцы для изучения их структуры и свойств.

Величина давления весьма существенно влияет на скорость выхода экструдата. Установлено, что при экструзии $\sim v=2,5$ мм/с получались прямые прутки с гладкой поверхностью. Увеличение давления приводило к росту скорости выхода экструдата и, как следствие к ухудшению поверхности и искривлению экструдата. Зависимость $v(p)$ приведена на рис. 4. Скорость выдавливания (деформирования) влияет на формирование структуры и механические свойства экструдатов. Как показали опыты, образцы, полученные с малой скоростью деформирования (до 2 мм/с), обладали более высокими механическими характеристиками; в дальнейшем получали экструдаты, скорость выхода которых не превышала 1,7 мм/с.

Образцы ПЭНП, полученные гидростатической экструзией, по внешнему виду резко отличались от исходных. Они представляли собой прозрачные, довольно жесткие прутки диаметром 4 мм с гладкой поверхно-

стью, причем прозрачность их увеличивалась с ростом экструзионного отношения. Это можно объяснить тем, что наложение гидростатического давления в сочетании с деформацией сдвига, происходящей в конусной части матрицы, способствует большей структурной однородности материала за счет ликвидации в нем дефектов типа раковин, трещин, пор и т. п. [8].

Диаметр экструдата был несколько больше диаметра калибрующего очка матрицы. Разбухание связано с релаксацией доли вязкоупругопластических деформаций, претерпеваемых материалом при выдавливании. Изучение степени разбухания q материала в зависимости от условий проведения твердофазной гидростатической экструзии показало, что измене-

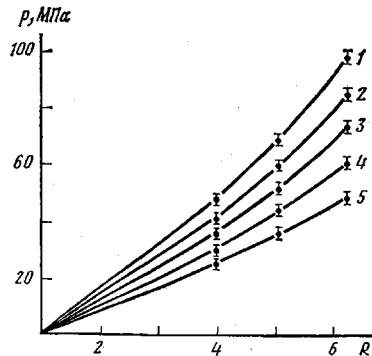


Рис. 2

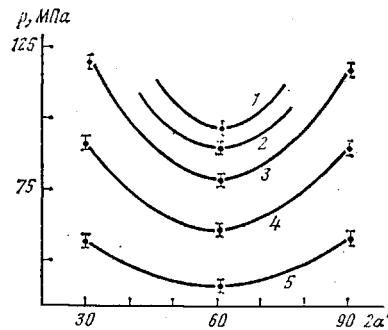


Рис. 3

Рис. 2. Влияние экструзионного отношения на давление выдавливания ПЭНП. Здесь и на рис. 3: 1 - 293, 2 - 303, 3 - 313, 4 - 323, 5 - 333 К ($2\alpha = 60^\circ$; $v = 2,3$ мм/с)

Рис. 3. Влияние угла матрицы на давление выдавливания ПЭНП ($R = 6,25$; $v = 2,3$ мм/с)

ние поперечных размеров экструдата зависит и от температуры и от степени экструзионной вытяжки (таблица).

Вследствие разбухания величина задаваемого экструзионного отношения становится несколько меньше, и поэтому в ряде случаев для характеристики свойств экструдата целесообразно ввести новую величину — истинное экструзионное отношение $R_{\text{и}} = F_1/F_3$, где F_3 — площадь поперечного сечения экструдата. Величину истинного экструзионного отношения легко вычислить по данным таблицы.

Приведенные экспериментальные данные получены на матрице с длиной калибрующего пояска, равной половине диаметра очка матрицы. При многократном изгибе прутка материал не расслаивается подобно экструдату из ПЭ высокой плотности, однако на его поверхности в местах сгиба, где возникают сжимающие напряжения, видны полосы, направленные

Параметры структуры и свойства ПЭНП, подверженного гидростатической экструзии

R	T, К	E	σ_T	ε_p , %	$T_{\text{пл}}$, К	ρ , кг/м ³	X, %	L_{200}	L_{002}	f_α	S	q
		МПа	%								нм	%
4	293	287	33,3	110	380	923,7	35	8,0	5,5	0,81	16	46,5
	303	276	34,5	110	380	923,7	34	8,0	5,5	0,75	17	47
	313	242	32,0	113	380	924,1	34	8,0	6,0	0,72	18	45
	323	225	30,5	130	380	924,9	35	8,0	6,5	0,70	19	66
	333	202	28,6	154	380	924,3	37	8,5	6,5	0,68	19	62,5
6,25	293	621	74,2	70	381	924,0	36	5,0	6,0	0,92	7,5	36,5
	303	539	72,0	70	381	924,1	36	5,5	5,5	0,91	8	36
	313	503	72,0	72	380	923,5	37	5,5	5,5	0,91	8	35
	323	460	70,8	71,8	380	925,2	37	6,0	5,5	0,90	9	33
	333	380	70,0	73	380	925,4	36	6,0	5,5	0,89	9,5	31

под углом 45° к оси образца, и слабое помутнение, которое частично исчезает после снятия изгибающих напряжений.

Были определены следующие характеристики экструдата: модуль упругости E , предел текучести σ_t , относительное удлинение при разрыве ε_p , температура плавления T_{pl} , плотность ρ и термическая усадка S . Механические характеристики образцов измеряли при 293 К на разрывной машине с захватами для круглых образцов. Численные данные, соответствующие усредненным значениям, получали по результатам испытаний не менее пяти образцов. Диаграмма растяжения экструдированных образцов представляет собой кривую с хорошо выраженным продолжительным прямолинейным участком и небольшим пологим отрезком текучести, за которым сразу же следует разрыв. Как следует из данных таблицы,

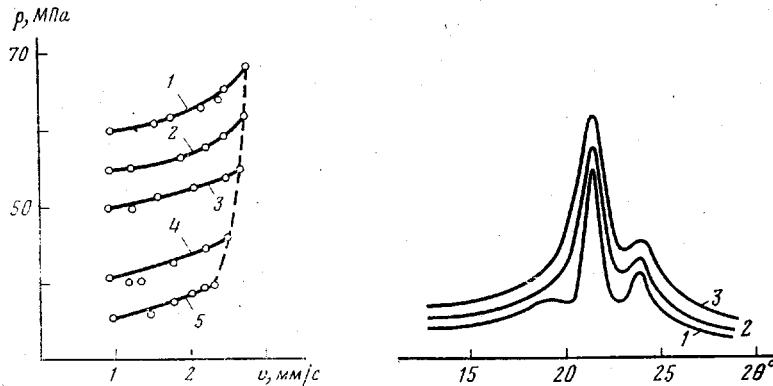


Рис. 4. Соотношение между гидростатическим давлением и скоростью выхода экструдата ($R=5,06$; $2\alpha=60^\circ$)

Рис. 5. Большеугловые дифрактограммы: 1 – исходный ПЭНП, 2, 3 – экструдат с $R=4$ и $6,25$ соответственно

с ростом экструзионного отношения резко возрастают упругие и прочностные характеристики экструдата. Прочность экструдированного материала по сравнению с исходным увеличивается максимально в 7 раз. Разрывная деформация экструдированного материала резко падает. При $R=6,25$ величина ε_p для ПЭНП составляет $\sim 70\%$. Увеличить экструзионное отношение не удалось, поэтому значение $R=6,25$ считали предельным для ПЭНП. С учетом разбухания материала истинная предельная величина экструзионного отношения ПЭ исследуемой марки составляет $\sim R_u=6$. С ростом температуры экструзии при прочих равных условиях упругие и прочностные характеристики материала несколько снижаются. Учитывая, что предельная величина экструзионного отношения для данного материала достигается во всем исследованном диапазоне температур, можно сделать вывод, что гидроэкструзия ПЭНП при более низких температурах (293–313 К) обеспечивает получение экструдатов с более высокими механическими характеристиками.

По сравнению с исходным материалом плотность экструдированного ПЭ изменяется слабо (таблица). Некоторое увеличение плотности при $R=6,25$ происходит вследствие уменьшения как количества пор в материале, так и его молекулярной переупаковки.

Температуру плавления экструдатов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. T_{pl} экструдатов по сравнению с исходным ПЭНП почти не изменяется, хотя следует отметить несимметричность пика плавления на диаграмме для образцов, полученных при $R=6,25$ (особенно при 293–303 К), когда образуется «плечо» вблизи 370 К.

Термическую усадку экструдатов S определяли после отжига экструдированного материала в воде при 373 К. Прогревание материала приводит к частичному восстановлению прежних размеров.

При $R=4$ восстановление диаметра экструдента довольно велико и составляет 50–60 %. Увеличение вытяжки до $R=6,25$ приводит к существенным изменениям в структуре. Об этом свидетельствует значительное уменьшение степени восстановления, причем наблюдается ее снижение с ростом температуры (таблица).

Изучение структуры экструдата проводили методом рентгеноструктурного анализа по картинам дифракции рентгеновых лучей под большими углами (рис. 5). Измеряли степень кристалличности X , относительную степень молекулярно-кристаллитной ориентации f_a , размеры кристаллитов вдоль L_{002} и поперек L_{200} оси экструзии по методикам, приведенным в работе [9].

Экструдированный материал имеет фибрillярную структуру, в которой оси макромолекул в кристаллитах совпадают с осью экструзии (*с-текстура*). Влияние степени вытяжки на структуру характеризуется увеличением степени молекулярно-кристаллитной ориентации и уменьшением поперечных размеров кристаллитов, при этом общая массовая степень кристалличности и размеры кристаллитов вдоль оси экструзии практически не изменяются (таблица). Увеличение температуры при одной и той же степени вытяжки приводит к снижению степени ориентации при $R=4,0$ в большей степени, чем при $R=6,25$. Малые абсолютные значения размеров кристаллитов (5–6 нм) и высокие значения степени ориентации (0,89–0,92) материала при $R=6,25$ и неизменной степени кристалличности позволяют предположить, что улучшение механических свойств экструдата определяется увеличением количества (с одновременным уменьшением длины) и степени «распрямленности» проходных молекул, связывающих кристаллиты, ламели и фибриллы. Тот факт, что при $R=6,25$ достигаются наиболее высокие значения E и σ_t , связан прежде всего с максимальной для данного материала степенью ориентации; более высокие степени вытяжки при той же температуре не могут реализоваться, поскольку при степени ориентации 0,92–0,94 ПЭНП начинает разрушаться. Уменьшение относительного удлинения при разрыве и термической усадки при увеличении степени вытяжки обусловлено также совершенствованием *с-текстуры* и уменьшением длины проходных цепей. Практически незначительные изменения плотности экструдата коррелируют с постоянством общей степени кристалличности. Таким образом, достижение высоких значений модуля упругости и предела текучести ПЭНП возможно при таких технологических условиях, когда формируется высокоориентированная структура с мелкими кристаллитами, связанными между собой большим числом коротких проходных молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. Г. Хим. волокна, 1977, № 3, с. 14.
2. Береснев Б. И., Езерский К. И., Трушин Е. В. Физические основы и практическое применение гидроэкструзии. М.: Наука, 1981, с. 239.
3. Уорд И. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 24, № 11, 2553.
4. Цыганков С. А. В кн.: Докл. II Всес. конф. «Гидростатическая обработка материалов». Донецк, 1981, с. 114.
5. Цыганков С. А., Деменчук Н. П., Меш Г. Э. В кн.: Моделирование структуры и свойств полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1981, с. 86.
6. Cupta R., McCormick P. G. J. Mater Sci., 1980, v. 15, N 3, p. 619.
7. Inoue N., Nakayama T. Technocrat, 1977, v. 10, N 9, p. 23.
8. Айнбандер С. Б., Тюнина Э. А., Цируле К. И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981, с. 231.
9. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 59.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
25.V.1983

**INFLUENCE OF PARAMETERS OF HYDROEXTRUSION OF LOW DENSITY
POLYETHYLENE ON ITS PROPERTIES AND STRUCTURE**

***Tsygankov S. A., Demenchuk N. P., Myasnikov G. D.,
Korchagin A. G., Martynov M. A.***

S u m m a r y

The results of the study of the processing of LDPE in solid-phase state by hydrostatic extrusion method are presented. The dependences of extrusion pressure on extrusion ratio, temperature, angle of forming matrix and rate of extrudate exit are obtained. LDPE is subjected by such treatment rather well, and its strength and elastic characteristics are 7 times increased. The product has the anisotropic polycrystalline structure with high degree of molecular-crystallite orientation.