

УДК 541.64 : 678.742

**ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ ПОЛИМЕРОВ
(НА ПРИМЕРЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА)**

*Крючков А. Н., Дорфман И. Я., Ерина Н. А., Куняниц М. И.,
Прут Э. В., Ениколопян Н. С.*

Изучены закономерности твердофазной экструзии аморфно-кристаллических полимеров на примерах полипропилена и фторопласта. Показано, что бездефектная экструзия возможна лишь в определенной области изменения температуры экструзии и скорости перемещения поршня; при этом устанавливается постоянное давление экструзии, являющееся одной из важнейших характеристик процесса. Предложена математическая модель, позволяющая предсказывать величину давления экструзии в широком интервале температур и скоростей перемещения поршня на основе экспериментов по одноосной вытяжке, а также объясняющая характер экспериментальных кривых.

В работе [1] нами предложена модель, позволившая на примере полипропилена (ПП) описать процесс экструзии в твердой фазе аморфно-кристаллических полимеров. Однако в [1] экспериментальные данные получены только для определенных температур и скоростей перемещения поршня. В настоящей работе процесс экструзии в твердой фазе изучен в широком интервале температур и скоростей перемещения поршня. Сделана попытка объяснить полученные зависимости на основе результатов по одноосной деформации ПП.

Эксперименты по экструзии проводили на установке, описанной ранее [1]. Использовали конические фильеры с различной степенью вытяжки $\lambda_m = \left(\frac{R_0}{r_0} \right)^2 = 4,9; 6,25; 8,2$ (R_0 – входной радиус фильера, r_0 – выходной радиус

фильера) и углом входа $2\phi = 20^\circ$. Изучали экструзию ПП и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Макроскопически бездефектную заготовку из ПП изготавливали следующим образом: гранулы промышенного ПП расплавляли при 220° в установке, термостатировали в течение 30 мин и затем охлаждали до 100° со скоростью 2 град/мин при постоянном давлении 10 МПа для предотвращения образования пустот и дефектов. Заготовку из ПТФЭ вытачивали из блока, коническая часть соответствовала профилю фильера.

Перед экструзией заготовку из ПП или ПТФЭ нагревали до температуры экструзии и термостатировали в течение 30 мин. Экструзию проводили без применения смазки с постоянной скоростью перемещения поршня.

Одноосную изотермическую деформацию ПП измеряли на машине «Инстрон 1122» в диапазоне температур от 20 до 150° и скоростей движения верхнего зажима от $0,5$ мм/мин до 100 мм/мин. Образцы в форме лопаток (длина рабочей части 8 мм, поперечное сечение $0,75$ мм 2) вырезали из пленки ПП, отпрессованной из гранул при температуре 220° и давлении 10 МПа с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 2 град/мин.

При экструзии с постоянной скоростью перемещения поршня измеряли давление P в зависимости от времени экструзии t (рис. 1). Для ПП (кривая 1) давление экструзии в начальный момент возрастает до максимального значения P_{\max} , затем уменьшается до некоторой величины и далее остается практически постоянным во времени. Это стационарное значение давления определим, как P_s . При таком характере зависимости $P(t)$ получали гладкие бездефектные экструдаты.

Образование «горба» на кривой 1 в работе [1] связывали с эффектом прилипания заготовки к фильру, т. е. с различиями в величинах коэффициента трения скольжения и покоя. Для проверки этого предположения

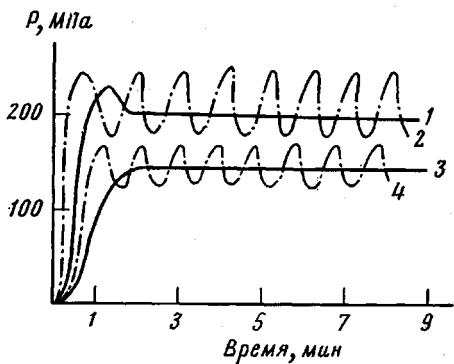


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость давления экструзии P от времени экструзии для ПП (1, 2) и ПТФЭ (3, 4) при $\lambda_m=4,9$. $T_s=100$ (1, 2) и 140° (3, 4). Скорость перемещения поршня $v_p=50$ (1, 3) и 100 мм/мин (2, 4)

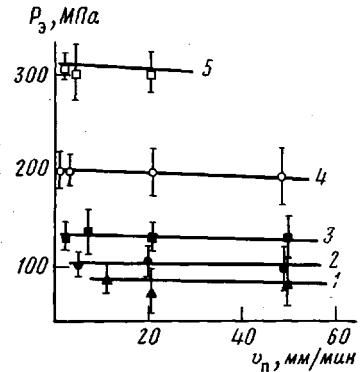


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость стационарного давления экструзии P_s ПП от v_p при $T_s=140$ (1), 130 (2), 110 (3), 100 (4) и 80° (5). $\lambda_m=4,9$

были проведены эксперименты по экструзии ПТФЭ, который имеет значительно меньший коэффициент трения полимер — металл. Как видно из рис. 1 (кривая 3), для ПТФЭ не наблюдали появления «горба», что подтверждает наше предложение [1].

При исследовании процесса экструзии в твердой фазе в широком диапазоне температур T_s и скоростей перемещения поршня v_p обнаружено, что подобный описанному характеру зависимостей $P(t)$ наблюдается лишь в определенной области значений T_s и v_p . При увеличении v_p и (или) при уменьшении T_s происходит переход к периодическому режиму экструзии (рис. 1, кривые 2, 4). При этом изменяется внешний вид экструдатов, на их поверхности возникают дефекты в виде задиров и спирально закрученных трещин. При дальнейшем увеличении v_p (уменьшении T_s) дефекты образуются случайно, экструдат мутнеет и разрушается. Подобную картину наблюдали и другие исследователи [2], однако объяснения этому эффекту до сих пор не было. Поскольку и для ПП, и для ПТФЭ появления дефектов аналогичны, то, по-видимому, в их возникновении существенны не эффекты трения, а общие закономерности потери устойчивости пластического течения [3, 4].

В настоящей работе ограничимся анализом данных по твердофазной экструзии в диапазоне T_s и v_p , когда образование дефектов не происходит и нет перехода к периодическому режиму течения.

На рис. 2 приведены графики изменения стационарного давления экструзии ПП P_s от скорости перемещения поршня v_p при различных температурах для фильтры с $\lambda_m=4,9$. С увеличением v_p при температурах, близких к температуре плавления ПП, P_s практически постоянно, а при $T_s \leq 100^\circ$ немного уменьшается. Последнее может быть связано (учитывая относительно высокие v_p) с адиабатическим разогревом материала. Сам факт независимости P_s от v_p при достаточно высоких T_s будет объяснен ниже на основе опытов по одноосному растяжению.

Если P_s экстраполировать к $v_p=0$ и значение P_s представить на графике $\ln P_s - 1/T_s$, получим достаточно хорошую линейную зависимость (рис. 3). Аналогичные зависимости получены и для величин $\lambda_m=6,25$ и $8,2$ (рис. 3). Видно, что P_s при фиксированном значении λ_m падает с увеличением T_s , причем при высоких T_s отличие в величинах P_s уменьшается для различных λ_m ; при определенном значении $T_s=T_s^*$ и $P_s=P_s^*$ графики пересекаются, т. е. наблюдается полюс. Оказалось, что значения T_s^* и P_s^* в полюсе $\sim 180^\circ$ и ~ 41 МПа, соответственно. Если учесть, что рост температуры плавления ПП с давлением составляет $\sim 20^\circ$ на 100 МПа [5], то при 41 МПа $T_{pl}=173^\circ$. Величина T_{pl} в пределах ошибок эксперимента согласуется с величиной T_s^* .

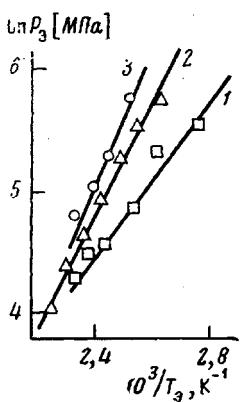


Рис. 3

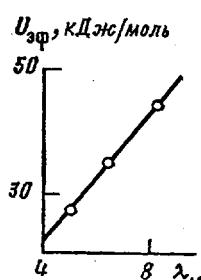


Рис. 4

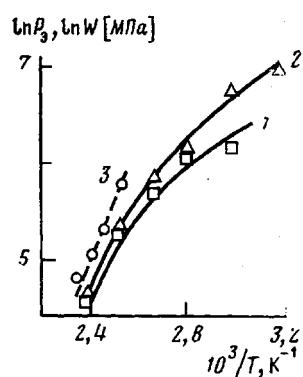


Рис. 5

Рис. 3. Влияние T_3 на величину стационарного давления P_3 ПП при $\lambda_m=4,9$ (1); 6,25 (2) и 8,2 (3)

Рис. 4. Влияние λ_m на величину температурного коэффициента U_{ϕ}

Рис. 5. Сравнение температурной зависимости W при $\lambda=8$ и скорости перемещения зажимов 10 (1) и 100 мм/мин (2) с температурной зависимостью P_3 для фильтры с $\lambda_m=8,2$ (3)

Из зависимости $\ln P$ от $1/T_3$ вычислены согласно уравнению Аррениуса

$$P=P_0 \exp(U_{\phi}/RT_3)$$

значения температурного коэффициента U_{ϕ} , которые являются интегральными характеристиками процесса в целом. С ростом λ_m величина U_{ϕ} возрастает в первом приближении по линейному закону (рис. 4). Таким образом, при больших λ_m процесс экструзии в твердой фазе весьма затруднен.

Суммируя изложенное, можно предложить некоторое эмпирическое уравнение для давления экструзии ПП в твердой фазе:

$$\ln \frac{P_3}{P_3^0} = \frac{U_0 + K\lambda_m}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_3^0} \right)$$

Для объяснения характера полученных зависимостей примем приближение радиального пластического течения [6]. Пусть материал подчиняется произвольному закону упрочнения, т. е. предел текучести σ является функцией радиуса r сечения фильтры. Более точно, σ — функция степени обжатия, скорости деформации и давления, которые, в свою очередь, зависят от r и T_3 .

Введем главные напряжения $\sigma_1 = -q\sigma$, $\sigma_2 = \sigma_3 = -r\sigma$. Приравняв силы, действующие на элементарный слой материала, находящийся между сечениями z и $z+dz$, получим

$$d(\pi r^2 q\sigma) \approx 2\pi r \sigma dr (1 + k \operatorname{ctg} \psi), \quad (1)$$

где k — коэффициент трения на границе полимер — металл.

Учитывая критерий пластического течения $p-q=1$, из (1) легко вывести уравнение для q

$$r\sigma \frac{dq}{dr} + rq \frac{d\sigma}{dr} - 2k \operatorname{ctg} \psi q\sigma = 2(1 + k \operatorname{ctg} \psi)\sigma \quad (2)$$

Решая (2) с граничным условием $q=0$ на выходе фильтры, получим выражение величины давления экструзии P_3 в следующем виде:

$$P_3 = 2R_0^{2k \operatorname{ctg} \psi} (1 + k \operatorname{ctg} \psi) \int_{r_0}^{R_0} \sigma(r) r^{-2k \operatorname{ctg} \psi - 1} dr \quad (3)$$

В частности, для степенного закона упрочнения $\sigma(r) = \sigma_0 (R_0/r_0)^{2m}$ имеем

$$P_s = \sigma_0 \frac{1+k \operatorname{ctg} \psi}{m+k \operatorname{ctg} \psi} \left[\left(\frac{R_0}{r_0} \right)^{2(m+k \operatorname{ctg} \psi)} - 1 \right] \quad (4)$$

Формула (4) была получена ранее в [1]. Уравнение (3), очевидно, является ее обобщением на случай произвольного закона упрочнения.

В случае малого трения ($k \ll 1$) формула (3) приобретает вид

$$P_s = 2 \int_{r_0}^{R_0} \frac{\sigma(r)}{r} dr = \int_0^{\ln \lambda_m} \sigma(r) d \left(\ln \frac{R_0^2}{r^2} \right), \quad (5)$$

где $\lambda_m = (R_0/r_0)^2$ — максимальная степень вытяжки фильеры.

Следовательно, в случае малого трения величина давления экструзии численно равна площади, ограниченной кривой предел текучести $\sigma = \frac{R_0^2}{r^2}$, истинная деформация $\varepsilon'' = \ln \frac{R_0^2}{r^2}$, осью абсцисс, прямыми $\varepsilon'' = 0$ и $\varepsilon'' = \ln \lambda_m$,

т. е. равна плотности энергии деформации¹.

Можно показать, что процессы ориентации, протекающие при вытяжке и твердофазной экструзии (особенно при невысоких степенях вытяжки) во многом идентичны. Они сопровождаются переходом от исходной изотропной сферолитной структуры к ярко выраженной анизотропной фибрillлярной структуре, причем и в том, и в другом случае материал приобретает одностороннюю ориентацию в направлении вытяжки или экструзии. С целью сопоставления этих процессов были проведены эксперименты по одноосному растяжению ПП, в которых вычисляли плотность энергии деформации и сравнивали с давлением экструзии.

Диаграммы растяжения ПП в исследуемом диапазоне температур и скоростей перемещения зажима v_e типичны для деформации аморфно-кристаллических полимеров [7, 8]: на первом участке деформацию можно считать однородной, а материал практически неориентированным; на втором — величина деформации и ориентации изменяется по длине образца (на каждом участке образца материал ориентируется от $\lambda \approx 1$ до некоторого значения, соответствующего условиям эксперимента); на третьем участке происходит дальнейшая ориентация в условиях практически однородной деформации.

Полученные диаграммы растяжения были перестроены в координатах истинное напряжение — истинная деформация и из них вычислены значения плотности энергии W , как функции λ , v_e и T . На рис. 5 показана зависимость $\ln W - 1/T$ (кривые 1 и 2). Для сравнения приведены результаты по экструзии (кривая 3). В интервале температур, соответствующих температурам экструзии, зависимость $\ln W$ от $1/T$ близка к линейной. Абсолютные величины W в экспериментах по одноосной вытяжке и значения P_s в экспериментах по твердофазной экструзии близки, как и следует из формулы (5)². Более того, значения коэффициента $U_{\text{эфф}}$, вычисленные по углу наклона кривых 1, 2 и 3 в интервале температур экструзии практически совпадают.

Получает объяснение и наблюдаемая на рис. 2 слабая зависимость P_s от скорости перемещения поршня. Как видно из рис. 5, в температурном интервале экструзии значения W мало зависят от скорости. Существенная зависимость W от скорости наблюдается лишь при относительно низких температурах, при которых бездефектная экструзия ПП невозможна. Эффект влияния скорости перемещения поршня на величину P_s при относительно низких температурах T_s возникает при экструзии ряда других термопластичных полимеров [10].

¹ Например, в теории электромагнетизма давление пондомоторных сил также равно плотности энергии [9].

² Значения P_s , наблюдавшиеся в эксперименте, несколько превышают расчетные из-за наличия трения на границе металл — полимер.

Таким образом, особенности твердофазной экструзии аморфно-кристаллических полимеров определяются общими закономерностями процесса ориентации. Энергетические характеристики двух процессов (при твердофазной экструзии — давление экструзии, при одноосной вытяжке — плотность энергии деформирования) одинаково меняются при изменении условий проведения эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крючков А. Н., Баранов А. О., Дорфман И. Я., Ерина Н. А., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1993.
2. Rizzo G., Piccarolo S., Titomanlio G. In: Abstr. IUPAC, Macro 83, Bucharest, 1983, III-4, p. 60.
3. Дорфман И. Я., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1984, т. 278, № 1, с. 141.
4. Малкин А. Я., Леонов А. И. В кн.: Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970, с. 98.
5. Айбиндер С. Б., Тюнина Э. Л., Цируле К. И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981. 232 с.
6. Гоффман О., Закс Г. Введение в теорию пластичности. М.: Машгиз, 1957.
7. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 250.
8. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975, с. 247.
9. Савухин Д. В. Общий курс физики. М.: Наука, 1977, т. III, с. 125.
10. Droscher M., Bandara Y. Rheol. Acta, 1982, v. 21, № 3, p. 435.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.II.1984

FEATURES OF SOLID-PHASE EXTRUSION OF POLYMERS. POLYPROPYLENE

*Kryuchkov A. N., Dorfman I. Ya., Yerina N. A., Knunyants M. I.,
Prut E. V., Yenikolopyan N. S.*

Summary

The regularities of solid-phase extrusion of amorphous-crystalline polymers have been studied for polypropylene and fluoroplast. Extrusion without defects is shown to be possible only in certain region of the change of temperature and of the rate of plunger motion; the extrusion pressure being one of the most important characteristics of the process retains constant. The mathematical model is proposed permitting to predict the value of extrusion pressure in the wide range of temperatures and rates of plunger motion based on results of experiments on uniaxial stretching and to explain the character of experimental curves.