

УДК 541.65:539.3

© 1991 г. М. В. Буй, Е. Н. Соколов, А. В. Рогачев,
А. К. Новиков

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЛИТЬЕ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Предложена модель, описывающая ориентационные эффекты при кристаллизации полимера в условиях его течения вдоль формообразующей поверхности. Экспериментально и теоретически изучено влияние технологических режимов и условий процесса на параметры ориентационной кристаллизации. Установлен экстремальный характер зависимости степени ориентации от расстояния до центра канала при течении расплава через формирующую полость. Приведены и с учетом полученного результата объяснены размерные эффекты механических свойств литьевых материалов.

При формировании литьевых изделий в зависимости от технологических режимов процесса, геометрических параметров литьевой формы реализуются различные условия течения расплава полимера и его кристаллизации и, как следствие, существенно изменяются механические, физико-химические свойства материала [1]. В последнее время в качестве одного из эффективных технологических приемов повышения механических характеристик получаемых изделий используется метод литья под давлением с течением расплава через формообразующую полость [2, 3]. Считается, что при данном режиме формирования основным процессом, определяющим свойства литьевых изделий, является ориентация макромолекул под действием тангенциальных напряжений, возникающих на границе кристаллизации [4].

В настоящей работе экспериментально и теоретически изучены распределение степени ориентации по толщине образца, зависимость их механических свойств от поперечного размера канала, в котором при различных условиях осуществлялась кристаллизация полимера.

Материалом для изготовления образцов служил ПЭВП марки 210-01 ГОСТ 16338-85. Образцы получали с помощью термопластавтомата ДГ-3231. Технологическая оснастка позволяла осуществлять литье под давлением с заполнением и в условиях течения расплава через формирующую полость. Механические свойства (прочность при растяжении σ_p , относительное удлинение ξ_p) определяли путем растяжения образцов по ГОСТу 11969-80 на машине ZD 10/90 со скоростью 0,9 мм/с. Степень ориентации макромолекул оценивали методом поляризационной ИК-спектроскопии (UR-20) по дихроизму полосы 1892 см^{-1} [8] и микрокалориметрии (ДСМ-2) по соотношению интегральных теплот плавления низко- и высокотемпературной (ориентированной) фаз. Для определения распределения ориентации макромолекул по толщине образца делались микросрезы полимера. Условия кристаллизации изменяли, используя различные по толщине формующие полости, варьируя температурно-временной режим процесса.

Процессы ориентационной кристаллизации будем рассматривать в рамках молекулярно-кинетической теории с учетом особенностей поведения макромолекул на границе фазового перехода. В соответствии с работой [5] в качестве параметра, характеризующего степень молекулярной ориентации, выберем $\beta = h/h_{\max}$ (h — среднее расстояние между концами цепи макромолекулы; h_{\max} — расстояние между концами предельно ориентированной макромолекулы). Молекулярно-кинетический анализ особенностей кристаллизации в условиях течения вдоль межфазной границы расплава

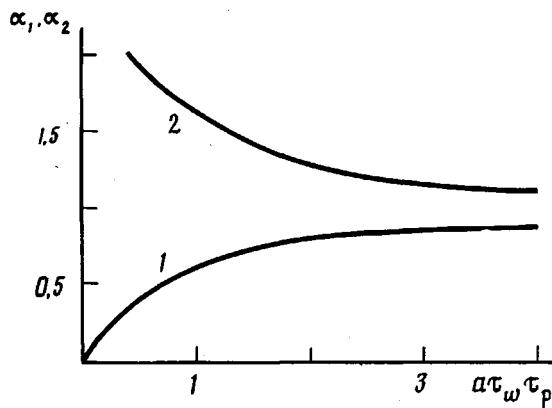


Рис. 1. Зависимость величин α_1 (1) и α_2 (2) от параметра $a\tau_w\tau_p$

полимера указывает, что основными конкурирующими процессами, влияющими на структуру ориентированного слоя расплава, являются механические напряжения в этом слое и тепловая релаксация в жидкой фазе [4]. На основании этих представлений уравнение, описывающее изменение степени ориентации в граничном слое расплава полимера β_p в момент кристаллизации, имеет вид

$$\frac{d\beta_p}{dt} = a\varphi(\beta_p)\tau_w - \frac{\beta_p}{\tau_p}, \quad (1)$$

где a — коэффициент, зависящий от природы полимера; τ_w — напряжение трения в граничном с твердой фазой слое расплава полимера; τ_p — время релаксации в расплаве. Функция $\varphi(\beta_p)$ учитывает стереометрические эффекты, уменьшаются с ростом β_p ; ($\varphi(\beta_p \rightarrow 1) = 0$, поскольку более вытянутую макромолекулу ориентировать дополнительно труднее) и не зависит от направления потока (является четной). Так как $\beta_p \leq 1$, функцию $\varphi(\beta_p)$ с учетом ее свойств, разложив в степенной ряд, можно представить в виде

$$\varphi(\beta_p) = 1 - \beta_p^2 \quad (2)$$

Тогда решением уравнения (1) с учетом формулы (2) при начальном условии $\beta_p(t=0) = \beta_0$ является выражение

$$\beta_p = \alpha_2 + \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{1 - \frac{\beta_0 - \alpha_1}{\beta_0 - \alpha_2} e^{-a\tau_w t}} \quad (3)$$

$$\text{Здесь } \alpha_{1,2} = -\frac{1}{2a\tau_w\tau_p} \pm \left(1 + \frac{1}{4a^2\tau_w^2\tau_p^2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

На рис. 1 представлены зависимости α_1 и α_2 от комплексного параметра $a\tau_w\tau_p$, который по своему физическому смыслу определяет степень ориентации макромолекул за время тепловой релаксации. Отметим, что при значениях $a\tau_w\tau_p \leq 0,2$ квазистационарная степень ориентации, достигаемая при предельно низких скоростях кристаллизации с точностью ниже 4%, составит $\beta_p \left(t \gg \frac{1}{a\tau_w} \right) \approx \alpha_1 \approx a\tau_w\tau_p$. Максимальное упорядоченное расположение цепей макромолекул реализуется при предельно малых значениях молекулярной подвижности ($\tau_p \rightarrow \infty$) или высоких напряжениях (скоростях течения расплава).

Соотношение (3) определяет степень ориентации макромолекул на границе кристаллизации расплава. Вместе с тем в результате их теплового движения возможно существенное изменение степени ориентации и в

твердом состоянии, для которого можно принять $\tau_w=0$. Тогда на основании уравнения (1) при установлении квазистационарной ориентации на границе с расплавом $\beta(\tau=0)=\beta_p=\alpha_1$ (β – степень ориентации макромолекул в затвердевшем полимере, τ – время, отсчитанное от начала затвердения материала)

$$\beta=\alpha_1 \exp \left[- \int_0^{\tau} \frac{d\tau}{\tau_{p,t}(\tau)} \right], \quad (4)$$

где $\tau_{p,t}(\tau)=\tau_{p,t}[T(\tau)]$ – время релаксации в твердом состоянии, зависящее от температуры полимера.

Анализ выражения (4) показывает, что температурный режим процесса значительно влияет на структуру полимера в твердом состоянии и в ряде случаев является определяющим.

Используя представление времени релаксации [6] $\tau_{p,t}=\tau_0 \exp[U(T)/RT]$ ($U(T)$ – эффективная энергия активации, τ_0 – постоянная величина), интеграл выражения (4) преобразуется к виду

$$\int_0^{\tau} \frac{d\tau}{\tau_{p,t}(\tau)} = \int_{T_{ct}}^{T_{pl}} \frac{\exp[-U(T)/RT]}{\tau_0 \left| \frac{\partial T}{\partial \tau} \right|} dT \quad (5)$$

Здесь T_{pl} – температура кристаллизации, T_{ct} – температура стенок литьевой формы.

Так как $\tau_{p,t}$ имеет минимальное значение при $T \rightarrow T_{pl}$ и экспоненциально возрастает при охлаждении полимера, наибольшее изменение β претерпевает на начальных стадиях затвердения полимера.

Скорость охлаждения полимера, как показывают теплофизические расчеты, является относительно плавно меняющейся функцией и достаточно точно ее можно оценить с помощью соотношения [7]

$$\left| \frac{\partial T}{\partial \tau} \right| = \frac{T_{pl}-T_{ct}}{(1-\xi)\tau_*} |\dot{\xi}|, \quad (6)$$

где $\xi = \frac{\Delta_t}{\Delta}$, Δ_t – толщина расплава, Δ – половина толщины канала литьевой формы, $\tau_* = \rho Q \Delta^2 / \lambda \cdot T_{pl}$ (ρ – плотность полимера, Q – расход расплава, λ – коэффициент теплопроводности).

В итоге на основании выражения (4) с учетом формул (5) и (6) получим

$$\beta=\alpha_1 \exp \left[- \frac{(1-\xi)\tau_*}{\tau_0 |\dot{\xi}| (T_{pl}-T_{ct})} \int_{T_{ct}}^{T_{pl}} \exp[-U(T)/RT] dT \right]^1 \quad (7)$$

Соотношение (7) позволяет оценить влияние геометрических и технологических факторов на степень ориентации полимера, а соответственно, и их свойства. При этом учтем, что напряжение трения на границе кристаллизации зависит от геометрических размеров зоны расплава. При ламинарном течении

$$\tau_w = \frac{3\eta Q}{2\Delta^2 L \xi^2} \text{ или } \tau_w = \frac{\tau_w^0}{\xi^2}, \quad (8)$$

где $\tau_w^0 = \tau_w(\xi=1)$ – напряжение трения при $t=0$ (когда весь канал, образованный формообразующими плоскостями, занят расплавом); η – вязкость; L – ширина канала, по которому протекает расплав.

Таким образом, в процессе кристаллизации при постоянном расходе напряжения трения τ_w возрастают, соответственно увеличивается и параметр α_1 . Степень молекулярной ориентации, как это следует из выражения (7), при определенных условиях при увеличении толщины закристал-

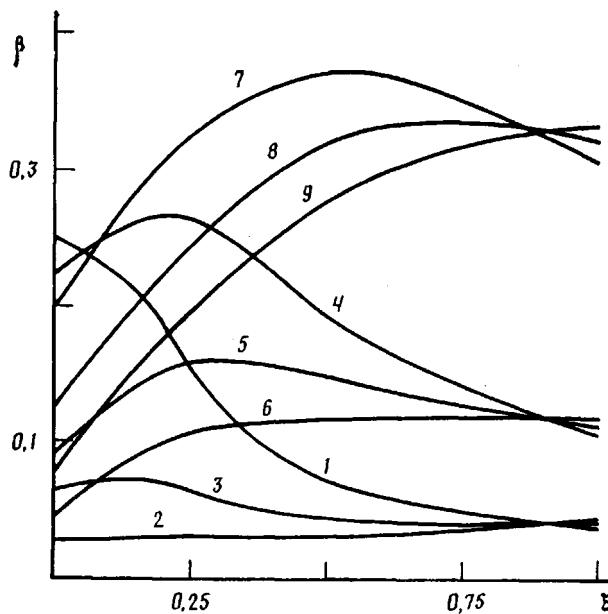


Рис. 2. Распределение относительной степени ориентации макромолекул по толщине образца при $A=a\tau_w^0\tau_p=0,03$ (1-3); 0,1 (4-6) и 0,3 (7-9); $\delta=0,8$ (1, 4, 7); 1,2 (2, 5, 9); 1,5 (3, 6) и 1,0 (8)

лизованной фазы изменяется экстремально. В общем случае значение ξ_0 , при котором степень ориентации максимальна, может быть определено из трансцендентного уравнения, решение которого возможно при выполнении определенных условий

$$\frac{\int_{T_{ct}}^{T_{pl}} \exp[-U(T)/RT] dT}{\xi a \tau_w \tau_p \sqrt{1 + \frac{1}{4a^2 \tau_w^2 \tau_p^2}}} \cdot \frac{(1-\xi) \frac{d|\dot{\xi}|}{d\xi} - |\dot{\xi}|}{\tau_0 (T_{pl} - T_{ct})} = 0$$

На рис. 2 представлены результаты расчета степени ориентации макромолекул в слое полимера, находящегося на относительном расстоянии ξ от формообразующей поверхности. Видно, что при увеличении ко-

плексного параметра $\delta = \frac{\tau_*}{\tau_0 (T_{pl} - T_{ct})} \int_{T_{ct}}^{T_{pl}} \exp[-U(T)/RT] dT$, который определяется в основном температурой формы, и $\xi < 0,8$ степень ориентации макромолекул в слое уменьшается, т. е. $\frac{d\beta}{d\delta} < 0$. Уменьшается также и максимальное значение степени ориентации. При этом координата ξ_0 при возрастании δ смещается в область больших значений.

Анализ выражений (3) и (7) показывает также, что увеличение температуры литья полимера (уменьшение параметра $a\tau_w\tau_p$) вызывает снижение как дифференциальной, так и интегральной степени ориентации полимера в слое с $\xi > 0,1$. При этом, однако, следует иметь в виду, что данный вывод однозначен только для стационарного режима кристаллизации. При выполнении условия $t \geq 1/a\tau_w$ описанные зависимости имеют более сложный вид, и их анализ возможен только с учетом релаксации напряжений сдвига на границе кристаллизации.

Экспериментальные результаты исследования ориентации макромолекул полимера в слоях, расположенных на различных расстояниях от поверхности формы, представлены на рис. 3. Видно, что при выбранных

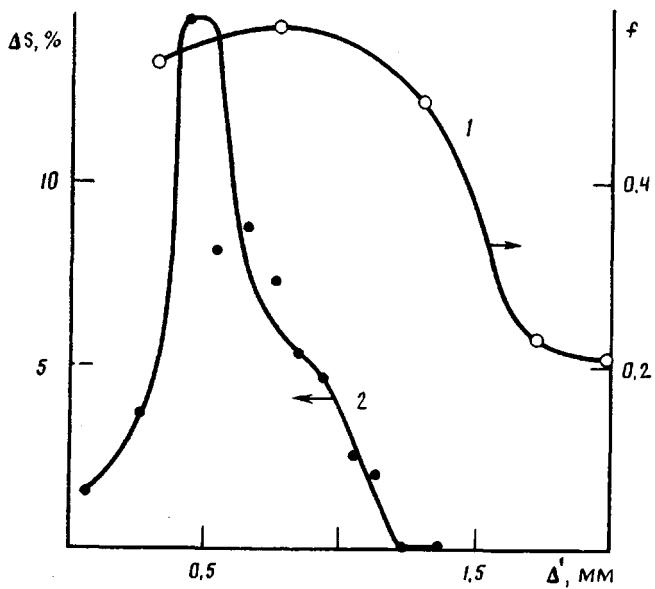


Рис. 3. Распределение степени ориентации по толщине образца, определяемое методом ИК-спектроскопии (1) и микрокалориметрии (2). Толщина образца 4 мм

режимах формирования образцов на расстоянии $\Delta'=0,3-1,0$ мм от поверхности литьевой формы образуется слой с максимальной ориентацией, что согласуется с результатами расчета в рамках предложенной модели (рис. 2). Изменение координаты максимумов на кривых 1 и 2 (рис. 3) обусловлено особенностями используемых методик. Методом дифференциальной микрокалориметрии определяется относительное объемное содержание кристаллитов с вытянутыми цепями. Результаты, полученные методом поляризационной ИК-спектроскопии, позволяют оценить эффективную степень ориентации кристаллической фазы.

Таким образом, при данных условиях формирования образцов в слоях, близких к поверхности, протекают процессы образования кристаллитов с более вытянутыми цепями. По мере перемещения фронта кристаллизации и уменьшения при этом скорости ее движения [7] ориентирующее действие расплава возрастает, однако под действием теплового движения процессы образования кристаллитов с вытянутыми цепями затруднены. Данный эффект согласуется с термодинамическими представлениями о существовании критического значения степени ориентации β_k (для полиэтилена $\beta_k \sim 0,3-0,4$), определяющей характер кристаллизации отдельных ориентированных макромолекул [8]. Так как методом поляризационной ИК-спектроскопии определяется доля ориентированных объемов кристаллической фазы, образованной макромолекулами со сложными и выпрямленными цепями, а методом микрокалориметрии — только с выпрямленными цепями, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что у поверхностных слоев полимера доля ориентированных фрагментов макромолекул относительно невелика, но степень их ориентации $\beta > \beta_k$. По мере удаления от поверхности доля ориентированных участков возрастает при одновременном уменьшении степени ориентации отдельных макромолекул. При $\Delta < \Delta'$ происходит снижение β и интегральной доли ориентированных областей.

Параметры ориентационной кристаллизации в значительной степени определяют механические свойства полимерных изделий, их зависимость от технологических режимов и условий формирования. Так, в таблице приведены данные, свидетельствующие, что в сравнении с литьем с заполнением при формировании изделий в условиях течения расплава вдоль поверхности формы существенно возрастает предел прочности материала при растяжении σ_p . При этом зависимость σ_p от толщины образца явля-

Влияние толщины образцов на их механические свойства
 (Образцы – лопатки типа I (ГОСТ 11262-80))

Толщина, мм	σ_p , МПа	ε_p , %	σ_p , МПа	ε_p , %
	литье с течением	литье с заполнением	литье с течением	литье с заполнением
1	128	16	109	22,9
2	153	26,9	74	21,1
3	133	23,4	56	22,9
4	99	27,4	36	37,1
5	77	28,6	34	37,1
6	61	29,7	31	46,2

ется экстремальной; при толщине $2\Delta \sim 2$ мм предел прочности имеет максимальное значение.

Данный размерный эффект связан с изменением интегральной степени ориентации образцов при увеличении их толщины и также может быть объяснен в рамках предлагаемой модели; при толщине литьевой формы $2\Delta < 2\Delta'$ ориентационные процессы менее выражены из-за высокой скорости кристаллизации расплава. При $2\Delta > 2\Delta'$ увеличение толщины формы сопровождается уменьшением средней степени ориентации макромолекул, следовательно, и падением предела прочности при растяжении. Величина σ_p образцов, полученных литьем в условиях течения, уменьшается и при повышении температуры полимера, вводимого в литьевую форму, что согласуется с данными, приведенными на рис. 2 и 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапшин В. В. Основы переработки термопластов литьем под давлением. М., 1974. С. 272.
2. Абрамов В. В., Веселов А. В., Рысин Н. И., Сальников В. Н., Шехова Л. Н., Парфенюк Л. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 216.
3. Novikov A., Pleskachevsky Y., Sokolov E., Struk V. // The 33rd International SAMPE Symposium and Exhibition «Materials – Pathway to the Future». Anaheim, 1988. Р. 17.
4. Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я. // Ориентационные явления в полимерах. М., 1980. С. 9.
5. Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я. // Тр. IV Междунар. симпоз. «Физико-химические проблемы производства химических волокон». Т. 1. Калинин, 1986. С. 26.
6. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л., 1976. С. 288.
7. Буй М. В., Соколов Е. Н., Рогачев А. В., Новиков А. К. М., 1990. 16 с. – Деп. в ВИНТИ 19.10.90. № 5420.
8. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М., 1980. С. 280.

Институт механики металловополимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию
29.06.90

Гомельский филиал научно-производственного объединения «Элорма»

M. V. Bui, Ye. N. Sokolov, A. V. Rogachev, A. K. Novikov

**ORIENTATIONAL PROCESSES IN THE COURSE OF CASTING
OF POLYMERS AND ITS EFFECT ON MECHANICAL
PROPERTIES**

Summary

The model describing the orientational effects in the process of crystallization of a polymer in conditions of its flow along the forming surface is proposed. Influence of technological regimes and conditions of the process on parameters of orientational crystallization has been theoretically and experimentally studied. The extremal character of the dependence of the degree of orientation on the distance up to the channel centre when melt flowing throughout the forming hole is shown. The dimension effects of mechanical properties of casted materials are described and explained using the obtained result.