

УДК 678.71

РОЗПОДІЛ І ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОМЕТРІЇ ПОР ТА МІЦНІСТЬ ЕКСТРУДАТУ, ОТРИМАНОГО ПІД ЧАС ДВОШНЕКОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ

А. ТОР-СВЯТЕК¹, О. СУБЕРЛЯК², В. КРАСІНСЬКИЙ², Л. ДУЛЄБОВА³

¹ Люблінська політехніка, Польща;

² Національний університет "Львівська політехніка";

³ Технічний університет Кошице, Словаччина

Досліджено окремі міцнісні характеристики та структуру пористого екструдату з поліпропілену, отриманого під час двошнекової екструзії. Використано лабораторний двошнековий екструдер марки ZSK 18 MEGAlab фірми Coperion Werner and Pfleiderer GmbH з відношенням довжини до діаметра шнеків $L/D = 24$, а також інноваційні пороутворювачі Extracel 950MB80 і 950MB120. Проаналізовано залежності міцнісних характеристик пористого екструдату від швидкості екструзії і вмісту пороутворювача.

Ключові слова: геометрична характеристика пор, міцність за розриву та розтягу, пористий екструдат.

Виготовлені під час переробки полімерів вироби мають різну фізичну структуру, яка залежить від методу і параметрів процесу, природи матеріалу і додаткових компонентів композиції. За модифікації пороутворювачами в структурі виробів протікають істотні зміни, що впливають як на їх фізико-механічні властивості, в основному міцність, так і фізичну структуру [1, 2]. Тут необхідно брати до уваги характеристики розподілу пороутворювачів, оскільки від них залежать вибір обладнання та оснащення для технологічної лінії та відповідні умови переробки [3, 4].

З допомогою пороутворювачів отримують спінені по всьому перерізу вироби або такі, що мають тверде ядро і пористий зовнішній шар [5–7]. Щоб правильно охарактеризувати геометричну структуру утворених під час переробки пор, необхідно визначити вміст кожного з її елементів.

Оцінюючи розподіл і геометричні характеристики пор, необхідно вказати їх тип (відкриті, напіввідкриті, закриті), розташування (об'ємні й поверхневі), а також коефіцієнт їх звивистості [1]. Важливим показником, який характеризує структуру спіненого виробу, є розподіл утворених пор, об'ємна їх частка, а також кількість у даному перерізі [8]. До сьогодні методи аналізу розподілу і характеристик геометричної структури спінених виробів ґрунтувалися на експериментальному визначенні розподілу в них пор після введення рідини або газу. Для визначення розподілу пор використовують ртутну порометрію, яка полягає у побудові т. зв. кривої і встановленні об'єму ртуті, яку втискують у пористий матеріал, а також газову порометрію, яка полягає у вимірюванні пористості за об'ємом стисненого газу, який вводять у пористий матеріал [9, 10].

Одночасно пористу структуру виробів з полімерних матеріалів оцінюють, застосовуючи мікроскопічні дослідження та методи комп'ютерного аналізу зображень за відповідним програмним забезпеченням. Такий аналіз може бути кіль-

кісним або якісним. Кількісний виконують, щоб порівняти подібні зображення різних об'єктів і визначити кількість пор, їх розмір, форму і розподіл [11].

Зазвичай типи пороутворювачів вибирають залежно від методів їх переробки. Модифікувати термопласти пороутворювачами можна литтям під тиском та одно- і двошнековою екструзією [12–14]. Однак механічні властивості і структуру пористого екструдату, отриманого на двошнековому екструдері, ще не вивчали.

Експериментальна частина. Використовували двошнековий екструдер марки ZSK 18 MEGAlab фірми Coperion Werner i Pfleiderer GmbH, оснащений екструзійною головкою зі соплом круглого поперечного перерізу діаметром 3,0 mm і прямоочною щілиною довжиною 16 mm. Одержували суміш на основі поліпропілену (ПП) марки Morlen EP440G з пороутворювачами марки Expancel 950MB80 і 950MB120 фірми Akzo Nobel [15].

Екструдер оснащений шнеками циліндричної форми з діаметром 18 mm і відношенням довжини до діаметра $L/D = 24$. Випробовували на міцність циліндричні зразки діаметром 3,5 mm, довжиною не менше 90 mm та робочою зоною 30 mm з композицій поліпропілену Morlen EP440G з пороутворювачами Expancel 950MB80 і 950MB120 на розривній машині марки Z005 фірми Zwick з діапазоном вимірювання зусилля від 0 до 5 kN. Точність вимірювання зусилля 2 N, а швидкість розтягування 50 mm/min.

Досліджували найважливіші чинники, що характеризують спінену екструзію та одновісний розтяг. Безпосередні: характеристичний розмір χ мікросфер пороутворювача в екструдаті, mm; максимальне зусилля розтягу F_{\max} екструдату, N; руйнівне зусилля розтягу F_r екструдату, N. Непрямі: максимальне напруження σ_z за розтягу екструдату, МПа; напруження за розриву σ_r , МПа; відносне видовження за максимального напруження ε_z , %; відносне видовження за розриву ε_r , %; відсотковий вміст гіперпластичних мікросфер у матеріалі φ , %. Змінні (початкові значення): вміст пороутворювача Expancel $\zeta = 1,0; 2,0; 3,0$ і 4%; швидкість обертання шнеків екструдера $\nu = 120; 130; 140; 150$ і 160 min^{-1} ; швидкість обертання шнека дозатора $\nu = 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ і $1,2 \text{ min}^{-1}$. Фіксовані (сталі): розподіл температур за зонами циліндра екструдера t , °C ($t_1 = 170; t_2 = 185; t_3 = 190; t_4 = 200; t_5 = 205$); температуру матеріалу в зоні дозування циліндра $t_t = 205^\circ\text{C}$; діаметр екструдату $d = 3,5 \text{ mm}$; початкову густину матеріалу $\rho_1 = 900 \text{ kg/m}^3$; густину мікросфер $\rho_m = 1000 \text{ kg/m}^3$; геометричні елементи циліндра і екструзійної головки; інтенсивність охолодження екструдату. Змішані збурень: напругу живлення від 219 до 241 V; відносну вологість повітря від 55 до 65%; температуру навколишнього середовища від 20 до 24°C.

Вважають, однак, що вплив супутніх збурювальних чинників незначний і його можна знехтувати. Зразки матеріалу для досліджень отримували відтинанням відрізків екструдату заданої довжини з довшого сегмента, отриманого під час екструзії. Зразки одержано за різних швидкостей обертання шнеків, вмісту пороутворювача і продуктивності дозатора екструдера. Під час розтягу фіксували найбільше розривне зусилля і відносне видовження за розтягу та розриву.

Результати досліджень та їх обговорення. За отриманими результатами побудували залежності найбільших напружень за розтягу і розриву зразків екструдату з поліпропілену від швидкості обертання шнеків за різного вмісту пороутворювачів та граничних швидкостей дозатора 0,4 і $1,2 \text{ min}^{-1}$ (рис. 1), а також (рис. 2) залежності максимального напруження за розтягу зразків з поліпропілену від вмісту пороутворювачів за різних швидкостей обертання шнека дозатора і граничних швидкостей обертання шнеків екструдера 120 та 160 min^{-1} .

Характер змін максимального напруження за розтягу зразків поліпропілену з різною кількістю пороутворювачів 950MB80 і 950MB120 незалежно від налашту-

вань дозатора подібний (рис. 1а–d). Максимальні напруження розтягу зафіксували за найнижчих швидкостей обертання шнеків екструдера, найвищих швидкостей обертання шнека дозатора і для екструдату без пороутворювача (рис. 1b і d). Воно різко зменшується зі збільшенням швидкості обертання шнеків екструдера і вмісту пороутворювача. Наприклад, під час екструдуювання ПП за швидкості шнека дозатора $1,2 \text{ min}^{-1}$ і зростання вмісту пороутворювача 950MB80 від 0 до 4% максимальне напруження розтягу зменшується на 40,54% за найменшої швидкості обертання шнеків, в той час як за найвищої – на 41,67% (рис. 1b). Зі зменшенням швидкостей шнека дозатора до $0,4 \text{ min}^{-1}$ за найнижчих швидкостей шнеків екструдера знижується на 36,67% і на 39,28% – за максимальних швидкостей шнеків (рис. 1a).

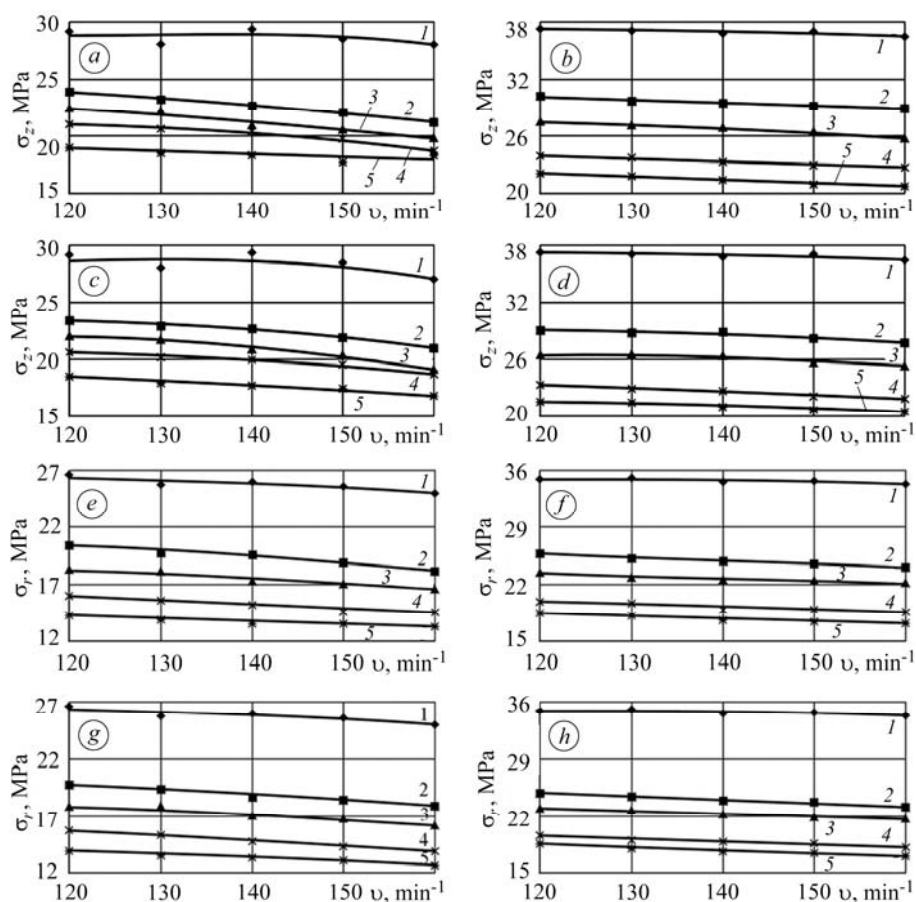


Рис. 1. Залежність максимальних напружень розтягу σ_z (a–d) та розриву σ_r (e–h) зразків екструдату з поліпропілену від швидкості обертання шнеків (v) за різних вмісту пороутворювача і швидкості шнека дозатора: a, b, e, f – пороутворювач Expancel 950MB80; c, d, g, h – Expancel 950MB120; a, c, e, g – швидкість шнека дозатора $0,4 \text{ min}^{-1}$; b, d, f, h – $1,2 \text{ min}^{-1}$. Криві 1–5 – вміст пороутворювача: 0; 1; 2; 3 та 4%.

Fig. 1. Dependence of maximum tensile stress σ_z (a–d) and tensile stress at break σ_r (e–h) in polypropylene extrudate samples on screw speed (v) at different foaming agent amounts and feeder settings: a, b, e, f – Expancel 950MB80; c, d, g, h – Expancel 950MB120; a, c, e, g – feeder setting 0.4 min^{-1} ; b, d, f, h – 1.2 min^{-1} . Curves 1–5 – foaming agent amount: 0; 1; 2; 3; 4%.

Зі збільшенням швидкості обертання шнеків екструдера від 120 до 160 min^{-1} за сталої швидкості обертання шнека дозатора 0,4 min^{-1} максимальне напруження розтягу зменшується на 6,67% під час екструдювання чистого ПП і на 10,53% під час екструдювання з 4% пороутворювача 950MB80 (рис. 1a). Зі збільшенням швидкості обертання шнека дозатора до 1,2 min^{-1} за наведених вище умов напруження за розтягу зменшується на 2,70% під час екструдювання чистого поліпропілену і на 4,54% – з 4% пороутворювача 950MB80 (рис. 1b). Після додавання до чистого ПП пороутворювача 950MB120 також отримують подібні якісні і кількісні результати (рис. 1c, d).

Залежність напруження розриву отриманих зразків від швидкості обертання шнеків екструдера за різної швидкості обертання шнеків дозатора подібна до аналогічної залежності максимального напруження розтягу (рис. 1e–h). Максимальні його значення зафіксовані за найвищих швидкостей обертання шнека дозатора, екструдювання ПП без пороутворювача і найнижчих шнеків екструдера. Суттєвіше воно знижується за найвищих швидкостей обертання шнеків дозатора та екструдера (рис. 1f, h). Наприклад, під час екструдювання ПП за налаштувань дозатора 1,2 min^{-1} і зростання вмісту пороутворювача 950MB80 з 0 до 4% напруження зменшується на 47,14% за найнижчої швидкості обертання шнеків, у той час як за найвищої спадає на 50,72% (рис. 1f). Зі зменшенням швидкості обертання шнека дозатора до 0,4 min^{-1} напруження зменшується на 45,28% за найнижчої швидкості шнеків екструдера і на 46% – за максимальної (рис. 1e).

Зі збільшенням швидкості обертання шнеків екструдера від 120 до 160 min^{-1} за сталої швидкості обертання шнека дозатора 0,4 min^{-1} напруження під час розриву знижується на 5,66% під час екструдювання чистого ПП і на 6,89% – за екструдювання з 4% пороутворювача 950MB80 (рис. 1e). З ростом швидкості обертання шнека дозатора до 1,2 min^{-1} за цих самих умов напруження розриву падає на 1,43% за екструдювання чистого поліпропілену і на 8,11% під час екструзії поліпропілену з 4% піноутворювача 950MB80 (рис. 1f). Після додавання до чистого ПП піноутворювача Expancel 950MB120 одержуємо аналогічні якісні і кількісні результати, як і для піноутворювача 950MB80 (рис. 1g, h).

Максимальне напруження за розтягу різко зменшується із збільшенням вмісту пороутворювача, незалежно від швидкості обертання шнеків екструдера і налаштувань дозатора. Його найвище значення зафіксовано за екструзії без пороутворювача і за вищої швидкості обертання шнеків екструдера. Однак за постійного вмісту пороутворювача з ростом швидкості обертання шнека дозатора максимальне напруження за розтягу збільшується (рис. 2).

Наприклад, за швидкості обертання шнеків екструдера 120 min^{-1} зі зростанням налаштувань дозатора з 0,4 до 1,2 min^{-1} максимальне напруження розтягу зростає з 30 до 37 МПа, тобто на 23,33% під час екструзії чистого поліпропілену і з 19 до 22 МПа, тобто на 15,79%, за екструзії поліпропілену з 4% пороутворювача 950MB80 (рис. 2a). Зі збільшенням швидкості обертання шнеків до 160 min^{-1} за тих самих налаштувань воно підвищується з 28 до 36 МПа, тобто на 28,57% під час екструзії чистого ПП і з 17 до 21 МПа, тобто на 23,53% під час екструзії поліпропілену з 4% пороутворювача (рис. 2b). Після додавання до поліпропілену пороутворювача 950MB120 одержуємо аналогічні результати (рис. 2c, d).

Розподіл та геометричні особливості пор вивчали, використовуючи чорнобілі фотографії структури зрізів зразків. Зразки отримали за допомогою мікротома, на якому сталевим ножом в напрямку, перпендикулярному до напрямку екструзії, витинали зрізи зразків товщиною 0,1 mm. Досліджували структуру у відбитому світлі на оптичному мікроскопі Vision DX 51, оснащеному 1,3 Мп фотокамерою.

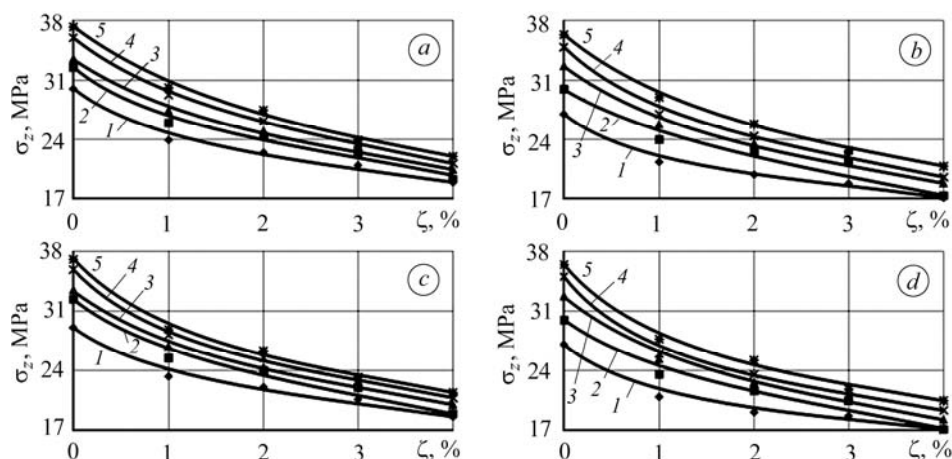


Рис. 2. Залежність максимальних напружень σ_z за розтягу зразків екструдату з поліпропілену від вмісту піноутворювача ζ за різних налаштувань дозатора і швидкості обертання шнеків екструдера: *a, b* – Extrancel 950MB80; *c, d* – Extrancel 950MB120.

Швидкість обертання шнеків 120 (*a, c*) і 160 min^{-1} (*b, d*).

Криві 1–5 – налаштування дозатора: 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 min^{-1} .

Fig. 2. Dependence of maximum tensile stresses σ_z in polypropylene extrudate samples on foaming agent amount ζ for different feeder settings and screw speeds: *a, b* – Extrancel 950MB80, *c, d* – Extrancel 950MB120. Screw speed 120 (*a, c*) and 160 min^{-1} (*b, d*). Curves 1–5 – feeder setting: 0.4; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2 min^{-1} .

На основі комп'ютерного аналізу зображень отриманої структури екструдату (рис. 3) встановили, що розподіл пор, незалежно від кількості та типу пороутворювача Extrancel, рівномірний по всьому його поперечному перерізу. Він не залежить від параметрів спіненої екструзії, тобто швидкості обертання шнеків, тиску в зоні дозування вузла пластикації і налаштувань дозатора. Пори більшого розміру утворюються під час застосування пороутворювача Extrancel 950MB120. Однак, що більший його вміст в екструдаті, то менші розміри пор, і більша їх кількість. Чим можна пояснити відмінності у механічних властивостях окремих зразків. Розмір пор і площа їх поверхні залежать від тиску матеріалу в зоні дозування екструдера і швидкості обертання шнеків.

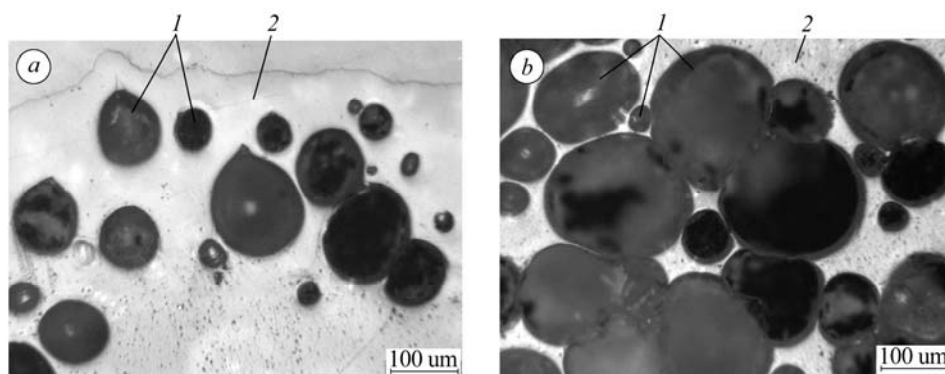


Рис. 3. Видяг пористої структури отриманого екструдату: *a* – поверхневий шар; *b* – внутрішній (зона стрижня); 1 – пори; 2 – поліпропілен.

Fig. 3. Porous structure of the obtained extrudate: *a* – surface area; *b* – core area; 1 – pores; 2 – polypropylene.

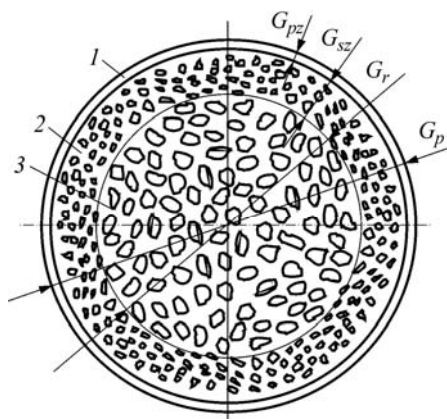


Рис. 4. Модель розподілу і геометричних характеристик пор у поперечному перерізі екструдату з поліпропілену з додаванням піноутворювача Expancel 950MB120: 1 – приповерхнева зона шириною G_{pz} ; 2 – зона, яка прилягає до зони стрижня шириною G_{sz} ; 3 – центральна (зона стрижня) шириною G_r ; G_p – діаметр зразка екструдату.

Fig. 4. Pore distribution and geometric characteristics in the cross-section of polypropylene extrudate with foaming agent Expancel 950MB120: 1 – subsurface zone with width G_{pz} ; 2 – an area adjacent to the core zone of width G_{sz} ; 3 – central (zone of core) of width G_r ; G_p – diameter extrudate of the sample.

На основі комп'ютерного аналізу зображень розроблено модель розподілу і геометричних характеристик пор у поперечному перерізі екструдованого поліпропілену (рис. 4). У поперечному перерізі пористого екструдату з діаметром G_p можна виділити три зони. Зону шириною G_r , яка знаходиться в центральному колі, шириною G_{sz} , що прилягає до зони стрижня, а також приповерхневу з шириною G_{pz} , яка прилягає з одного боку до проміжної зони, а з іншого безпосередньо контактує з навколишнім середовищем. Приповерхнева зона не має пор, а її структура аморфна. Проміжна зона має трохи менші за розмірами пори, ніж зона стрижня, хоча в обох зонах пори розподілені рівномірно.

ВИСНОВКИ

Поліпропілен Morlen EP440G з пороутворювачем Expancel 950MB120 має нижчі міцнісні характеристики, зокрема максимальне напруження розтягу, границю міцності за розриву і відносне видовження як за максимального напруження, так і розриву, незалежно від швидкостей шнека і дозатора. Після додавання пороутворювача Expancel 950MB120 до екструдованого поліпропілену утворюється однорідна структура спіненого матеріалу, тобто в ньому пори рівномірно розподілені та мають однаковий розмір у всьому перерізі екструдату. Із збільшенням вмісту пороутворювача максимальне зусилля за розтягу зменшується і досягає найвищих значень за максимальної швидкості дозатора і мінімальної шнека. Комп'ютерний аналіз зображень перерізу екструдату свідчить про рівномірніший розподіл та однаковий розмір пор за використання піноутворювача Expancel 950MB120 порівняно з Expancel 950MB80. Шорсткість поверхні спіненого екструдату вища, ніж твердій поверхні чистого поліпропілену.

РЕЗЮМЕ. Исследованы отдельные прочностные характеристики и структура пористого экструдата из полипропилена, полученного при двухшнековой экструзии. Для экструзии использован лабораторный двухшнековый экструдер марки ZSK 18 MEGAlab фирмы Coperion Werner and Pfleiderer GmbH с отношением длины к диаметру шнеков $L/D = 24$. Для исследований применены инновационные порообразователи Expancel 950MB80 и 950MB120. Проанализированы зависимости прочностных характеристик пористого экструдата от скорости экструзии и количества порообразователя.

SUMMARY. The selected strength properties and porous structure of polypropylene extrudate obtained in the twin screw extrusion process were investigated. The twin screw extrusion process was performed using the ZSK 18 MEGAlab twin screw extruder with $L/D = 24$ ratio, manufactured by Coperion Werner and Pfleiderer GmbH. In the experimental tests, Expancel 950MB80 and Expancel 950MB120 two types of an innovative foaming agent were used. The obtained results are analyzed and relevant conclusions are drawn.

Робота виконана в межах європейського Гранту “Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites” програми FP7-PEOPLE-2010-IRSES згідно з угодою PIRSES-GA-2010-269177.

1. *Tor-Swiatek A.* Characteristics of physical structure of poly(vinyl chloride) extrudate modified with microspheres // *Polimery*. – 2012. – **57**, № 7. – P. 577–580.
2. *Am Sang Sung W. and Som Batsom Pop N.* Effect of chemical blowing agent on cell structure and mechanical properties of EPDM foam, and peel strength and thermal conductivity of wood/NR composite–EPDM foam laminates // *Composites Part B: Engng.* – 2009. – **40**, № 7. – P. 594–600.
3. *Sikora J. W.* Screw Extrusion / Eds.: T. Sabu, W. Yang // In *Advances in Polymer Proc: From macro to nano scales.* – Oxford, Cambridge, New Delhi, Wodhead Publishing Limited. – 2009.
4. *Sikora J. W.* Review: Increasing the efficiency of the extrusion process // *Polymer Engng. and Sci.* – 2008. – **48**, № 9. – P. 1678–1682.
5. *Jonsson L. and Rosskothén K. R.* Efficiency comparison: microspheres – a universal, effective blowing agent // *Kunststoffe-Plast Europe.* – 2003. – **93**. – P. 40–41.
6. *Kyung-Min L.* Bi-cellular foam structure of polystyrene from extrusion foaming process / Eds.: K. L. Eung, G. K. Seong, B. P. Chul, H. E. Naguib // *J. Cellular Plastics.* – 2009. – **45**, № 6. – P. 539–545.
7. *Qiong Z. and Chuan-Bo C.* Exo-endermic blowing agent and its foaming behavior // *J. Cellular Plastics.* – 2005. – **41**, № 3. – P. 225–234.
8. *Wojnar L.* 3-D image analysis of cellular structures. – Aalborg: Aalborg University, 2003.
9. *Cieszko M. and Kempinski M.* Determination of limit pore size distribution of porous materials from mercury intrusion curves // *Engng. Transaction.* – 2006. – **54**, № 2. – P. 143–158.
10. *Faith D., Horsfield C. J., and Nazarov W.* Characterization of pore size of trimethylol propane triacrylate (TMPTA) polymer foam by pulsed sputter coating and SEM analysis // *J. of Mater. Sci.* – 2006. – **41**, № 13. – P. 3973–3977.
11. *Silverstein M. S., Cameron N. R., and Hillmyer M. A.* Porous polymers. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
12. *Sikora J. W.* Comparison between LDPE conventional and autothermal extrusion characteristics // *Int. Polymer Processing.* – 1998. – **13**, № 1. – P. 9–12.
13. *Garbacz T.* Structure and properties of cellular thin-walled cable coatings // *Polimery.* – 2012. – **57**, № 11–12. – P. 91–94.
14. *Tor-Swiatek A. and Samujlo B.* Use of thermovision research to analyze the thermal stability of microcellular extrusion process of poly(vinyl chloride) // *Eksplatacja i Niezawodnosc. – Maintenance and Reliability.* – 2013. – **15**, № 1. – P. 58–61.
15. *Dulebová L., Sobotová L., Badida M.* Vplyv prostredia na vybrané vlastnosti polymérnych materiálov // *Strojárstvo extra.* – 2011. – Č. 10. – S. 2–5.

Одержано 05.02.2013