

А. Тор-Святек¹, В.В. Красінський, Л. Дулебова²
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас,
¹Люблінська політехніка, Польща,
²Технічний університет Кошице, Словаччина

АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСУ ЕКСТРУЗІЇ ПОРИСТОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ

© Тор-Святек А., Красінський В.В., Дулебова Л., 2014

Наведено результати досліджень оцінки ефективності процесу екструзії мікропористого поліетилену низької густини модифікованого спінювальним агентом у вигляді мікросфер.

Ключові слова: екструзія, ефективність процесу, поліетилен низької густини, пороутворювач, мікросфери.

In the article the research results of the efficiency of the extrusion process of microporous low density polyethylene modified with foaming agent in the form of microspheres are presented.

Key words: extrusion, process efficiency, low density polyethylene, blowing agent, microspheres.

Постановка проблеми. Оцінка ефективності має важливе значення для належного проведення будь-якого процесу переробки полімерних матеріалів. І це особливо важливо під час переробки полімерів, модифікованих спінювальними агентами, додавання яких викликає зміни як у перебігу процесу, так і у фізичних властивостях та структурі одержаного виробу. Проведення належного аналізу ефективності процесу з урахуванням критеріїв та методів дає можливість ефективно контролювати процес екструзії. У цій роботі наведено результати досліджень оцінки ефективності процесу екструзії мікропористого поліетилену низької густини (ПЕНГ), модифікованого спінювальним агентом у вигляді мікросфер.

Аналіз останніх досліджень. Процес мікропористої екструзії часто використовується як метод переробки термопластів. Цей процес залежно від характеристик розкладу пороутворювача можна проводити на стандартних технологічних лініях з врахуванням правильного підбору умов переробки. Введення спеціальних пороутворювачів [1–4] дає можливість отримати вироби з наперед заданими фізичними властивостями та структурою.

Завдяки наявності пороутворювача, який розкладається з виділенням або поглинанням тепла, на матеріал у матеріальному циліндрі екструдера впливають змінні чинники, такі як: висока температура, високий тиск, великі зсувні напруження. Це призводить до того, що процес мікропористої екструзії важко контролювати [1, 2].

Розглядаючи ефективність процесу екструзії, враховують певні критерії та методи оцінки ефективності, а також вплив конструктивних особливостей обладнання та оснащення для переробки [6]. Серед критеріїв оцінки ефективності процесу екструзії потрібно розрізняти кількісні, якісні та експлуатаційні [12]. До кількісних критеріїв належать, наприклад, фізичні параметри, що характеризують процес екструзії, такі як ступінь пластифікації, об'ємна та масова продуктивності екструзії, а також енергетична ефективність. Серед якісних критеріїв виділяють розподіл та коливання температури переробки, ступінь поздовжнього і поперечного перемішування,

стабільність продуктивності процесу (пульсації потоку і тиску), структурні зміни та фізичні властивості виробів. Експлуатаційні критерії ефективності включають термін служби, гнучкість і автоматизацію виробництва та роботизацію процесу.

У процесах переробки полімерів з додаванням модифікаторів, у тому числі пороутворювачів, велике значення має ефективність змішування, яка визначається конструкцією насамперед пластифікатора, зокрема конструкцією циліндра та шнека [5, 7, 11].

Оцінка якості мікропористої екструзії є дуже складним процесом. Потрібен розгляд великої кількості прямих та непрямих показників, що характеризують якість і належне проведення процесу [8]. Прямі показники включають фізичні величини, що характеризують процес пластифікації полімеру із спінювальними доданками через стабільність процесу [13]. Вимірювання цих величин здійснюється безпосередньо у процесі екструзії або після відповідних розрахунків. Прямі показники включають переважно величини, що характеризують перебіг процесу екструзії, кількості виділеного і поглиненого тепла, розподіл температури і тиску, розподіл часу перебування матеріалу в екструдері, ступінь гомогенізації матеріалу, його реологічних властивостей, питомої витрати енергії. Непрямі показники – це фізичні величини, що характеризують процес пластифікації та його нестабільність. До них належать коливання температури полімеру, пульсації тиску, температурна і механічна гомогенізація матеріалу. Конкретні критерії та методи оцінки процесу екструзії застосовуються залежно від різновиду процесу [3].

Ефективність процесу мікропористої екструзії – це здатність екструдера як обладнання для переробки модифікованого пороутворювачем полімеру виготовляти вироби доброї якості з високою продуктивністю та енергоефективністю процесу.

Постановка мети досліджень. Мета дослідження – оцінити процес екструзії на основі таких параметрів, як: розподіл температури і тиску перероблюваного матеріалу в циліндрі і головці екструдера, масова продуктивність процесу, ефект Баруса, енергетична ефективність екструдера та процесу пористої екструзії ПЕНГ. Велике значення для оцінки процесу має якість отриманого екструдату, яка визначається ступенем змішування поліетилену зі спінювальним агентом.

Методи досліджень. Процес мікропористої екструзії здійснювали на лінії одержання профілів (рис. 1), оснащій одношнековим екструдером W-25D, плоскощільною головкою, калібратором, ванною охолодження і тяговим пристроєм. Матеріальний циліндр екструдера має дві зони нагрівання та оснащений шнеком діаметром 25 мм і є завдовжки 450 мм. Швидкість обертання шнека становить від 0 до 5,35 с⁻¹.



Рис. 1. Технологічна лінія для одержання стрічки

Екструзійна головка для одержання стрічки обладнана кільцевим електричним нагрівачем, датчиком вимірювання тиску і температури матеріалу та термопарою. Ширина плоскої щілини головки становить 22 мм, а висота – 1,40 мм.

Для досліджень використано поліетилен низької густини марки Malen E FABS 23 D022 фірми Basel Polyolefins. Поліетилен містить антиоксидант та мастильні добавки. Цей матеріал характеризується густиною 922 кг/м^3 , номінальним показником текучості розплаву за температури $190 \text{ }^\circ\text{C}$ і $2,16 \text{ кг} - 2 \text{ г/10 хв}$, міцністю за розтягу 18 МПа, температурою розм'якшення – $91 \text{ }^\circ\text{C}$.

ПЕНГ модифікували спеціальними спінювальними добавками у вигляді полімерних мікросфер Expancel 950MB120 виробництва Akzo Nobel. Використані мікросфери – це термопластичні полімерні капсули, що містять рідкий вуглеводень, який під впливом підвищеної температури збільшує об'єм мікросфер. Полімерні капсули для мікросфер одержували у процесі полімеризації суміші акрилонітрилу і метакрилонітрилу. Характеристики пороутворювача: густина – $6,5 \text{ кг/м}^3$, розмір до переробки – від 28 до 38 мкм і температура переробки – 180 до $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

З метою дослідження впливу мікросфер на процес екструзії ПЕНГ опрацьовано програму досліджень, яка враховує кількість дозованих мікросфер, температуру по зонах пластифікаційного циліндра і екструзійної головки, швидкість обертання шнека, швидкість обертання приймального пристрою.

Процес проводився за встановлених умов переробки, які враховують тип досліджуваного матеріалу і характеристики розкладу пороутворювача. Температура по зонах циліндра і екструзійної головки становила 130, 150, $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кількість дозованих мікросфер становила 0, 0,1, 0,3 і 0,5 % мас. по відношенню до маси ПЕНГ. Ці значення були встановлені попередніми дослідженнями, а також на підставі даних виробника Expancel.

У процесі мікропористої екструзії ПЕНГ змінювали швидкість обертання шнека екструдера, яка становила 50, 100 і 150 об/хв. Швидкість обертання валків приймального пристрою становила 4, 8 і 15 об/хв.

У межах встановленої програми досліджень ефективності процесу мікропористої екструзії виміряно фактичні температуру та тиск матеріалу у циліндрі і головці екструдера, масу і розміри екструдованих зразків, час екструдювання зразка і час споживання енергії екструдером.

Після серії обчислень визначено масову витрату екструдату (продуктивність процесу), приріст власної ентальпії матеріалу, кількість енергії, яка подається до екструдера і екструзійної головки, кількість тепла, перенесеного матеріалом, енергетичну ефективність екструдера і процесу мікропористої екструзії. Вищевказані показники мають істотний вплив на зміну фізичних властивостей і структуру отриманого мікропористого екструдату.

Дослідження ефекту Баруса проведені з метою визначення розширення струмини екструдату при виході його зі щілини екструзійної головки у результаті різниці нормальних напружень, які виникають за течії матеріалу. Вимірювання ефекту Баруса проводилися після охолодження екструдату за кімнатної температури. Значення цього ефекту визначається у відсотках як відношення площі поперечного перерізу екструдату до площі поперечного перерізу щілини.

Щоб правильно охарактеризувати якість процесу екструзії і ступінь змішування поліетилену з мікросферами також оцінювали мікропористу структуру отриманого екструдату за допомогою електронного мікроскопа.

Результати досліджень та їх обговорення. Дослідження процесу мікропористої екструзії дали змогу визначити продуктивність процесу і ефект Баруса. В результаті досліджень отримано залежності величин, наведених у програмі досліджень, від швидкості обертання шнека екструдера, які показано на рис. 2–5.

На основі результатів досліджень (рис. 2) можна стверджувати, що із збільшенням швидкості обертання шнека продуктивність процесу мікропористої екструзії зростає у середньому на 30 %. Крім того, зі збільшенням вмісту мікросфер в ПЕНГ також незначно зростає продуктивність процесу. Для швидкості обертання шнека 50 об/хв вихід продукту збільшується на 3,4 % за вмісту мікросфер 0,1 %, на 4,7 % – за вмісту 0,3 % і на 1,5 % – за вмісту 0,5 %. За вищих швидкостей обертання шнека продуктивність процесу майже не змінюється із збільшенням вмісту мікросфер у ПЕНГ.

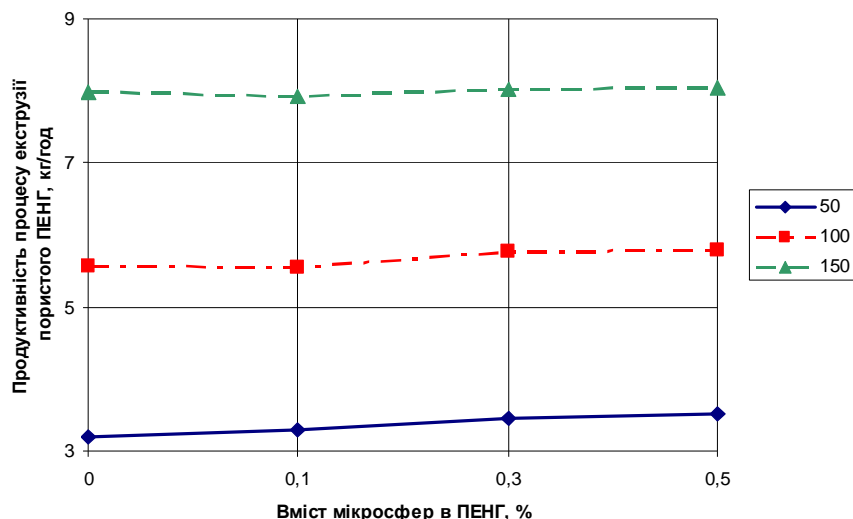


Рис. 2. Залежність продуктивності процесу мікропористої екструзії ПЕНГ від кількості мікросфер у матеріалі і швидкості обертання шнека

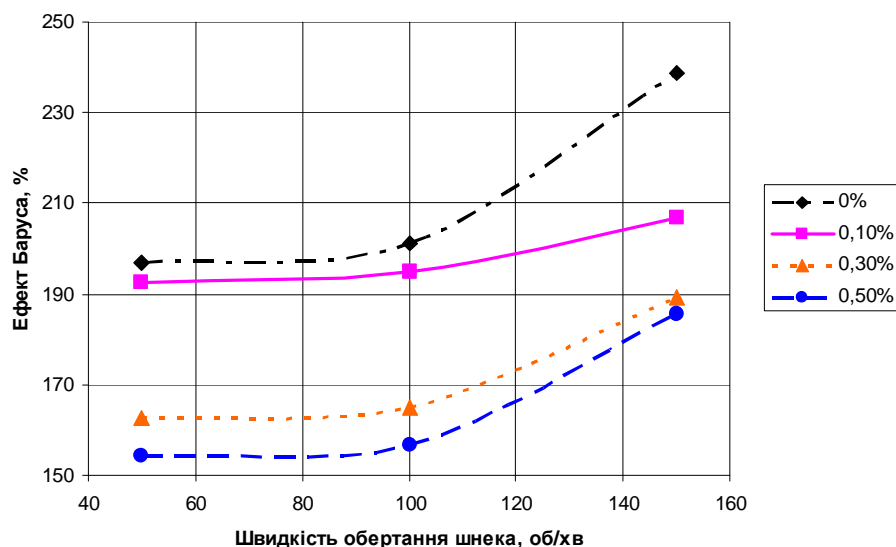


Рис. 3. Залежність ефекту Баруса від швидкості обертання шнека та кількості мікросфер у ПЕНГ

Дослідження ефекту Баруса (рис. 3) показали незначне розширення струмини екструдату під час виходу з екструзійної головки лише за швидкості обертання шнека 150 об./хв. У результаті збільшення вмісту мікросфер у ПЕНГ цей ефект поступово зменшується, що можна пояснити зниженням кількості екстродованого матеріалу у зв'язку із пороутворенням. За швидкості обертання шнека 50 об./хв. ефект Баруса змінюється на 5,3 % за вмісту мікросфер 0,1 % і на 8 % – за вмісту мікросфер 0,5 %. За швидкості обертання шнека 100 об/хв значення ефекту зменшується на 3,1 % за вмісту мікросфер 0,1 %, на 12,4 % – за вмісту 0,3 % і на 5 % – за вмісту 0,5 %. Найбільші зміни відбуваються з ефектом Баруса за швидкості обертання шнека 150 об./хв і становлять 13,4 % для вмісту мікросфер 0,1 % та 8,6 % – для вмісту 0,3 % і 2 % – для вмісту 0,5 %.

Вимірювання теплового потоку транспортованого пористим поліетиленом, а також кількості енергії, що підводиться до машини, дали змогу визначити енергетичну ефективність екструдера (рис. 4) і процесу екструзії (рис. 5).

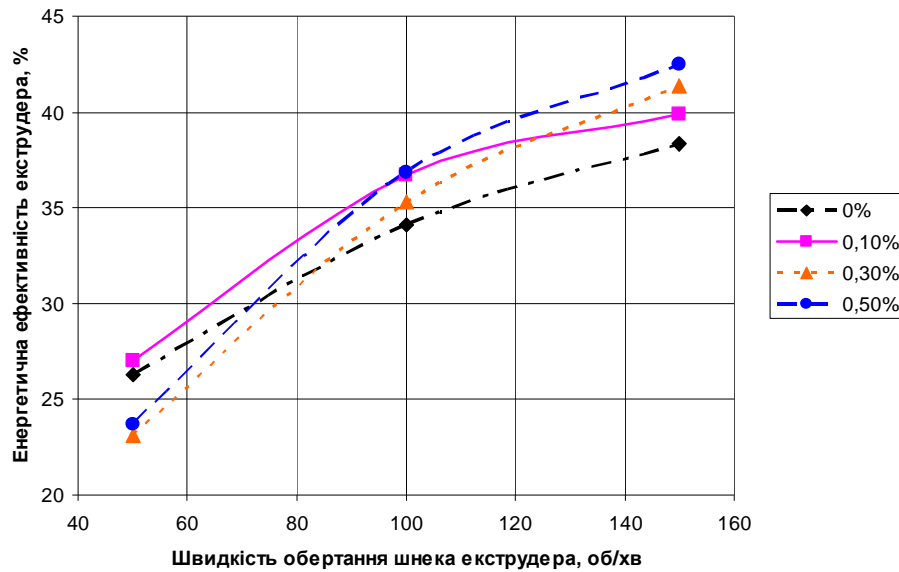


Рис. 4. Залежність енергетичної ефективності екструдера від швидкості обертання шнека і вмісту мікросфер у ПЕНГ

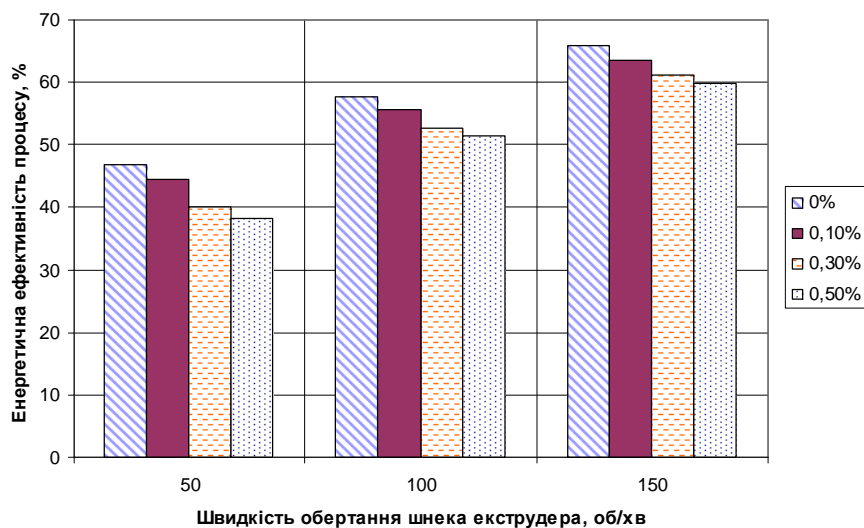


Рис. 5. Залежність енергетичної ефективності процесу екструзії пористого ПЕНГ від швидкості обертання шнека та вмісту мікросфер

Експериментальні дослідження показали поступовий вплив обох чинників, тобто вмісту мікросфер і швидкості обертання шнека на величину енергоефективності екструдера та процесу екструзії. Одночасно із збільшенням швидкості обертання шнека збільшується енергетична ефективність як екструдера, так і процесу екструзії пористого ПЕНГ, що підтверджується літературними даними [9]. Енергетична ефективність процесу екструзії збільшується приблизно на 20 % за збільшення швидкості обертання шнека до 100 об./хв і приблизно на 15 % – за швидкості 150 об./хв. Енергоефективність екструдера зростає на 20 % за швидкості обертання шнека 100 об./хв і на 11 % – за швидкості 150 об./хв.

Водночас додавання до поліетилену мікросфер призвело до поступового зниження енергетичної ефективності процесу екструзії в усьому діапазоні швидкостей обертання шнека екструдера. Це може бути наслідком характеристики мікросфер, які для розкладу забирають тепло від матеріалу.

Висновки. Аналізуючи ефективність процесу пористої екструзії, необхідно брати до уваги багато чинників, що впливають на хід і якість процесу. Найважливіші з них – зміна температури та тиску у циліндрі екструдера та екструзійній головці, зміна швидкості обертання шнека і вмісту мікросфер у матеріалі.

На основі досліджень можна зробити висновок, що модифікований пороутворювачем поліетилен низької густини найефективніше екструдується за швидкості обертання шнека екструдера 150 об/хв і вмісту мікросфер – 0,5 %. Це пов'язано з найнижчими змінами температури і тиску матеріалу, що позитивно впливає на ступінь перемішування, найменшим ефектом Баруса, високою енергетичною ефективністю процесу і екструдера.

Подані результати досліджень щодо змін тиску і температури пластифікованого матеріалу, а також залежності продуктивності та енергетичної ефективності екструдера і процесу мікропористої екструзії від швидкості обертання шнека вже відображені у літературі. Однак зміни досліджуваних ефективностей залежно від кількості мікросфер вказують на необхідність ширшого аналізу впливу пороутворювачів на окремі параметри процесу з урахуванням різних способів дозування, конструкції шнека екструдера і розподілу часу перебування матеріалу у пластифікаційному циліндрі.

Під час оцінювання ефективності цього процесу необхідно враховувати його продуктивність, на яку дуже впливає зменшення маси матеріалу у результаті додавання пороутворювача. Ці зміни виникають через зміну кількості енергії, яка подається до екструдера і екструзійної головки, кількості тепла, перенесеного матеріалом у циліндрі, власної ентальпії матеріалу, потоку енергії нагрівачів циліндра та головки екструдера і механічної потужності, що підводиться до вала шнека. Значення цих чинників істотно впливають на енергетичну ефективність екструдера і самого процесу, які разом зі змінами температури і тиску, ступенем змішування полімеру з пороутворювачем є основними критеріями для оцінки ефективності процесу мікропористої екструзії.

Подяка. Робота виконана у рамках Європейського гранту “Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites” 7-ї Рамкової програми FP7-PEOPLE-2010-IRSES згідно з угодою Pirses-GA-2010-269177.

1. Bieliński M., Piszczek K., Sykutera D. *The evaluation of dimension and decay of pores in thermoplastics – method of computer picture analysis.* Technomer 2003, Tu Chemitz, 148–154. 2. Garbacz T, Tor A. *Effect of porophor content on the useful properties of external Coating of cables obtained by foaming extrusion.* Polimery. – 2007. – 52, 4. – 286–293. 3. Iwko J.: *Selected problems of extrusion process of polymer materials, part 1 // PlastNews.* – 2008. – 7/8. – P. 52–55. 4. Jonsson L., Rosskothén K.R. *Mikrosphären – ein universelles treibmittel.* Kunststoffe. – Plast Europe, 2003. – 7. – 86–87. 5. Kelly A.L., Brown E.C., Coates P.D. *The effect of screw geometry on melt temperature profile in single screw extrusion.* Polymer Engineering and Science. – 2006. – 46, 2. – P. 1706–1714. 6. Klepka T., Dębski H, Rydarowski H.: *Characteristic of high-density polyethylene and its properties simulation with use of finite element method.* Polimery. – 2009. – 54, 9. – P. 668–672. 7. Kracalik M., Laske S., Gschweilt M., Friesenbichler W., Langecker G.R.: *Advances compounding: extrusion of polypropylene nanocomposites using the melt pump.* Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – 113, 3. – P. 1422–1428. 8. Schnei-der H.P. *Improved efficiency and quality trends in PVC profile and pipe extrusion.* Kunststoffe. – Plast Europe. – 2000. – 90, 10. – P. 42–45. 9. Sikora J. W.: *characteristics of the studies on the energy efficiencies of the extrusion process and of the extruder.* Polimery. – 1999. – 3. – P. 190–197. 10. Sikora J. W., Sasimowski E. *Influence of the length of the plasticating section on the selected characteristics of an autothermal extrusion process.* Advances in Polymer Technology. – 2005. – 24, 1. – P. 21–28. 11. Sikora J. W. *Increasing the efficiency of extrusion process.* Polymer Engineering and Science. – 2008. – 48, 9. – P. 1678–1682. 12. Stasiak J. *Eksperymentalne metody oceny jakości procesu wytłaczania.* Polimery. – 1996. 1. – 15–21 p. 13. Tor-Świątek A., Samujło B. *Use of thermo vision research to analyze the thermal stability of microcellular extrusion process of poly(vinyl chloride).* Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability. – 2013. – 15, 1. – P. 58–61. 14. T. Garbacz, L. Dulebová : *Processing Characteristics and Properties of the Cellular Products Made by Using Special Foaming Agents.* In: *Scientific Proceedings Faculty of Mechanical Engineering Bratislava. Roč.* – 2012. – 20. – S. 74–80. 15. *Optimalizácia vstrekovania tenkostenných výliskov z vysokoplneného plastu = Thin walled parts injection molding optimization made*

of high reinforced polymer / Ivan Gajdoš, Ján Slota, Emil Spišák. – 2008. In: Acta Mechanica Slovaca. Roč. – 2008. – 12, č. 3-A – S. 121–126. 16. Garbacz T., Samujło B: Chropowatość powierzchni wytworów porowatych otrzymanych w procesie wytłaczania. Polimery. – 2008. – 53, 6. – P. 471. 17. Top-Святек А., Суберляк О., Красінський В., Дулебова Л. Розподіл і характеристика геометрії пор та міцність екструдату, отриманого під час двошнекової екструзії // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 93–100.

УДК 678.746.744

Н.Б. Семенюк, У.В. Костів, І.З. Дзяман, Ю.В. Клим, В.Й. Скорохода
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА У ПРИСУТНОСТІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ

О Семенюк Н.Б., Костів У.В., Дзяман І.З., Клим Ю.В., Скорохода В.Й., 2014

Досліджено закономірності одержання наночастинок срібла реакцією відновлення його з солей полівінілпіролідонем без використання традиційних відновників, зокрема токсичних. Встановлений вплив природи солі аргентуму, середовища, молекулярної маси полівінілпіролідону на розмір наночастинок.

Ключові слова: полівінілпіролідон, наночастинок срібла, солі аргентуму, середній діаметр частинок.

The regularities of receiving the silver nanoparticles by reaction of silver restoring from salts with polyvinylpyrrolidone without using the conventional restoring agents, including toxic substances, were researched. The influence of silver salt nature, medium, polyvinylpyrrolidone molecular weight on the size of nanoparticles was determined.

Key words: polyvinylpyrrolidone, silver nanoparticles, silver salts, average diameter of particles.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Наночастинок срібла мають антисептичні властивості і ефективно використовуються у різних галузях техніки, промисловості косметики, побутової хімії, харчової промисловості, водопідготовки як консерванти різні функціональні добавки, антисептичні засоби, а також у медицині, ветеринарії, у фармацевтичній галузі – для виготовлення (гідро)гелів, плівок для лікування опіків та ран, композиційних імплантів, мазей, спреїв, просочень для серветок тощо [1, 2]. Одними з найважливіших вимог до таких частинок є нетоксичність, седиментаційна та хімічна стійкість. У зв'язку з цим розроблення нових способів одержання наночастинок срібла без використання токсичних реагентів є актуальним завданням. Перспективним з цього погляду вбачається використання як відновника біосумісного полівінілпіролідону (ПВП) [3], який одночасно виконував функцію стабілізатора наночастинок.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Повідомляється про спосіб одержання наночастинок срібла реакцією відновлення, який включає приготування розчинів солі аргентуму та відновника, змішування розчинів та витримання їх у темряві без перемішування [4]. Як солі аргентуму використовують аргентуму ацетат та аргентуму метакрилат, як відновники – третинні аміни, як розчинники – трихлористий метан, дихлоретилен, диметилформаїд. Інші автори отримали наночастинок срібла реакцією відновлення, який включає приготування розчинів стабілізатора наночастинок, солі аргентуму та відновника, змішування розчинів та витримання їх у темряві без перемішування [5]. Як сіль аргентуму використовують гомогенні розчини комплексу