

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-4-87-92

УДК 678.675

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ ПРИ ЭКСТРУЗИИ ЛИСТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

С. Ф. МЕЛЬНИКОВ⁺

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Исследованы структура и свойства листовых материалов из полиолефинов, полученных на промышленной экструзионной линии с плоскощелевой головкой центрального входа. Показано, что при работе такой линии в расплаве полимера, проходящего через коллекторный канал головки, происходит перераспределение макромолекул. При этом макромолекулы с более низкой молекулярной массой полимеров концентрируются в центре головки, а с более высокой молекулярной массой оттесняются на ее края. Охлаждающие валки каландра фиксируют такое распределение в готовом листовом материале. Попытка регулирования ширины листа путем увеличения расстояния между каландром и головкой приводит к неоднородности структуры и свойств полимера по ширине листа. Чем дальше расположен каландр от головки, тем больше разница в прочности материала между центром и краями листа. Вероятно, причиной этой неоднородности является дополнительная ориентация макромолекул преимущественно с более низкой молекулярной массой, возникающая при движении расплава на участке головка–каландр, из-за совместного воздействия термической усадки и тянущего устройства. Для улучшения качества полимерного листа, снижения неоднородности его структуры и свойств по ширине листа рекомендовано располагать каландр как можно ближе к головке, а необходимую ширину листа регулировать отрезными ножами.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, полипропилен, экструзия листовых материалов, структура, свойства, молекулярная масса, ориентация макромолекул.

FEATURES OF THE POLYOLEFINS FLOW DURING EXTRUSION OF SHEET MATERIALS ON PRODUCTION LINES

S. F. MELNIKOV⁺

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Department of Technology of Polymer Composites, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

The structure and properties of sheet materials made of polyolefins obtained on an industrial extrusion line with a flat-slit head of the central entrance are investigated. It is shown that during the operation of such a line in the polymer melt passing through the collector channel of the head, redistribution of macromolecules occurs. In this case, macromolecules with a lower molecular weight of polymers are concentrated in the center of the head, and with a higher molecular weight are pushed to its edges. Calender cooling rolls record this distribution in the finished sheet material. An attempt to control the sheet width by increasing the distance between the calender and the head leads to heterogeneity of the structure and polymer properties along the sheet width. The farther the calender is from the head, the greater the difference in material strength between the center and the edges of the sheet. Probably, the reason for this heterogeneity is the additional orientation of predominantly lower molecular weight macromolecules that occurs when the melt

⁺E-mail: smelnikov1952@mail.ru

moves in the head–calender region due to the combined effect of thermal shrinkage and the pulling device. To improve the quality of the polymer sheet, to reduce the heterogeneity of its structure and properties along the width of the sheet, it is recommended to place the calender as close to the head as possible, and adjust the required sheet width with cutting knives.

Keywords: high density polyethylene, polypropylene, extrusion of sheet materials, structure, properties, molecular weight, orientation of macromolecules.

Введение

При производстве изделий из полимерных материалов методом вакуумформования и нарезки, например бордюрных лент для ландшафтных и садоводческих целей, технологи сталкиваются с проблемами, обусловленными качеством исходного полимерного листа. Использование полимерных листов, имеющих ширину, большую, чем необходимо для дальнейшей обработки, как правило, требует дополнительной технологической операции — обрезки кромки листа с использованием специального оборудования, что, безусловно, увеличивает себестоимость изделия и способствует формированию большого количества отходов для их последующей переработки или утилизации. Была поставлена задача — получить лист необходимой ширины, исключив дополнительную технологическую операцию.

При разработке нового технического решения установили, что расстояние между головкой экструдера и каландром влияет на размеры экструдированного листа. Близкое расположение каландра позволяет раздавить полимерный расплав охлаждающими валками и получить лист шире, чем щель головки. При отодвигании каландра от головки ширина листа уменьшается за счет охлаждения и усадки. Таким образом, изменение расстояния между каландром и головкой экструдера позволяет в небольших пределах регулировать ширину листа, получая его необходимого размера без применения обрезных ножей и, как следствие, без образования кромочных отходов.

В результате опытных испытаний установили оптимальное расстояние головки–каландра, равное 450 мм, и получили полимерный лист шириной 930 мм. Такая ширина позволяет исключить обрезку краев листа при экструзии, обеспечивает минимальное количество образующихся полимерных отходов и оптимальную нарезку для последующего вакуумформования шести заготовок для бордюрных лент шириной 155 мм. Однако, если в процессе нарезки лент претензий к листу не возникало, то при вакуумформовании лист разрывало на стадии его разогрева, т. е. еще до начала формования изделия, причем в одних и тех же местах.

Ранее было показано [1, 2], что различная скорость потока расплава полимера при экструзии плоских и рукавных пленок в разных сечениях головки, приводит к дополнительной ориентации макромолекул. Другие исследователи [3, 4] отмечали изменение структуры полиэтилена в поперечном сечении листового материала. Преимущественное молекулярно-массовое распределение полимеров в плоскощелевой головке изучали в [5] при экструзии

полиолефинов на лабораторной экструзионной установке. Выдвинуто предположение, что именно процессы перераспределения макромолекул в расплаве и их дополнительная ориентация при экструзии ответственны за качество полимерного листа. Осталось выяснить причины их появления и предложить способы их устранения.

Цель работы — изучить особенности течения полиолефинов при экструзии листового материала на производственных линиях и предложить меры по улучшению его качества.

Материалы и методы исследования

Попытка моделирования работы промышленной листовальной экструзионной линии на лабораторной установке с плоскощелевой головкой шириной 10 см не дала результата — свойства материала по всей ширине узкого полимерного листа были практически одинаковы при всех допустимых изменениях в технологии его получения. Поэтому провели эксперимент непосредственно на производственном оборудовании, ограничив при этом материальные затраты — не более 50 кг полимеров и один час рабочего времени. Лист изготавливали на экструзионной листовальной линии «ЛЛ 90×90×1000» («Большевик», Украина). Основу линии составляют: двухшнековый экструдер с диаметром шнека 90 мм, плоскощелевая головка центрального входа шириной 1000 мм (рис. 1), приемный каландр с охлаждающими валками и тянущее

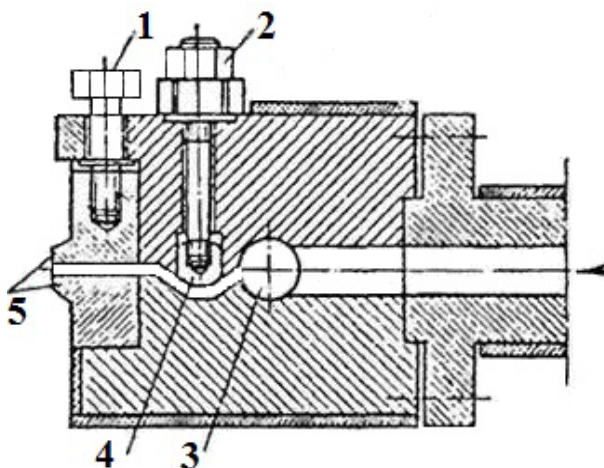


Рисунок 1 — Схема плоскощелевой головки для экструзии листов: 1, 2 — регулировочные болты; 3 — коллектор; 4 — упругая призма дросселя; 5 — формующие губки
Fig. 1 — Scheme of a flat-slot head for sheet extrusion: 1, 2 — adjusting bolts; 3 — collector; 4 — elastic prism of the throttle; 5 — forming jaws

устройство. Линия предназначена для производства листа из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полипропилена (ПП).

Эксперимент проводили следующим образом. После выхода экструзионной линии на стабильный режим работы, обеспечивающий изготовление листового материала шириной 930 мм и толщиной около 1 мм, когда в загрузочном бункере оставалось 25 кг ПЭВП, приемный каландр перемещали на различное расстояние от головки без изменения остальных параметров рабочего процесса. На каждом из расстояний линия работала в устойчивом режиме 5 мин, производя около 5 м листового материала. После выработки ПЭВП, в бункер засыпали 25 кг ПП. При тех же производственных параметрах, но на одном расстоянии головка–каландр, равном 450 мм, получали экспериментальный листовой материал для исследования.

Работу на линии вели при скорости тянущего устройства 1 м/мин в диапазоне температур на плоскощелевой головке и в зонах экструдера 230–250 °С и 130–230 °С соответственно.

Для изготовления листа использовали ПЭВП марки 273-79 («Казаньоргсинтез», Россия) и ПП марки 01007 («Каплен», Россия).

Экспериментальные образцы разрезали на полосы шириной 15 мм и длиной 120 мм вдоль и поперек экструзии в соответствующем сечении листа. В середине полосы пробойником отсекали по 2–3 мм материала с каждого края. Полосы испытывали на разрывной машине в соответствии со стандартной методикой ГОСТ 11262. Измеряли прочность при растяжении и удлинение образца при разрыве. Плотность материала определяли весовым методом на образцах диаметром 10 мм, вырубленных в соответствующем сечении листа.

Структуру полимерного листа изучали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре «ДРОН-7» («Буревестник», Россия). Диапазон сканирования 15–50° с шагом 0,1°.

Результаты и их обсуждение

Анализ физико-механических свойств листового материала из ПЭВП шириной 930 мм, полученного без обрезки кромок, позволил выявить заметную разницу показателей, (прочности при растяжении и удлинения образцов при разрыве) по ширине листа вдоль направления экструзии (рис. 2). Именно, ближе к центру листа, в месте наибольшей прочности и, соответственно, наименьшего удлинения образцов, происходил разрыв листового материала при нагреве на вакуумформовочной установке.

Структурный анализ образцов показал (рис. 3), что в центре листа полимер обладает более высокой кристалличностью, по сравнению с аналогичной на краю листа. Малый шаг сканирования рентгеновского излучения позволил зафиксировать на дифрактограммах незначительный сдвиг дифракционного максимума рефлекса 110 ($2\theta = 21,6^\circ$) исследуемого материала. Меньшее значение угла $2\theta = 21,53^\circ$ в цен-

тре листа, по сравнению с аналогичным на краю листа ($2\theta = 21,71^\circ$), свидетельствует [6] о меньшем поперечном размере кристаллитов ПЭВП и, соответственно, о более упорядоченной структуре макромолекулы полимера в этом сечении. Это подтверждается и значениями плотности материала. В центре листа плотность оказалась выше, чем на краях листа 936 г/м³ и 923 г/м³ соответственно.

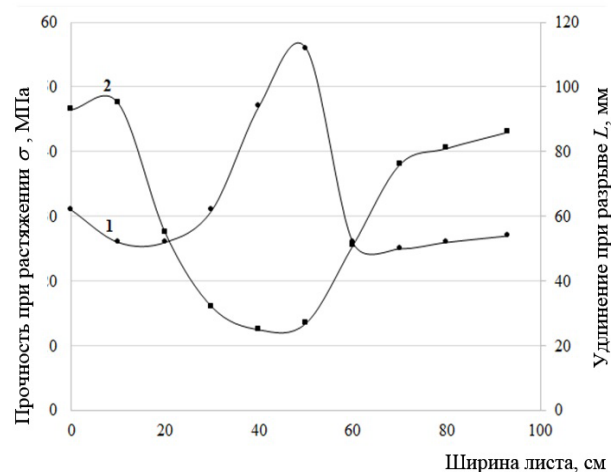


Рисунок 2 — Изменение свойств ПЭВП по ширине листа: 1 — прочность при растяжении; 2 — удлинение при разрыве
Fig. 2 — Variation of material properties (HDPE) across sheet width: 1 — tensile strength; 2 — elongation at break

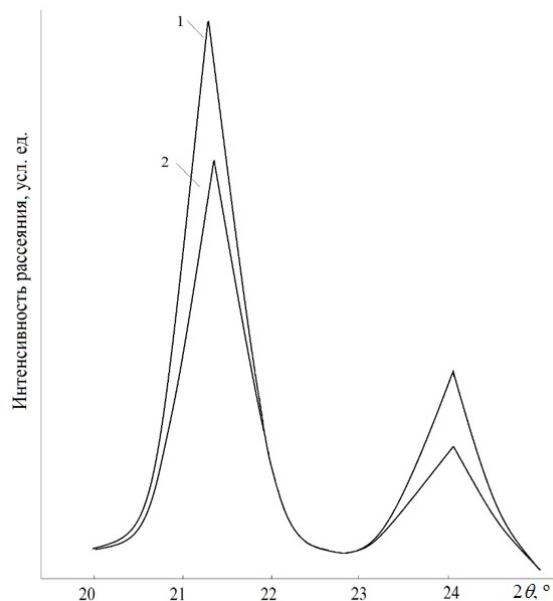


Рисунок 3 — Дифрактограмма образцов листового материала из ПЭВП: 1 — в центре листа; 2 — на краю листа
Fig. 3 — Diffraction pattern of sheet material samples of HDPE: 1 — center of sheet; 2 — periphery of sheet

Разница в показателях свойств материала по ширине листа становится еще более заметной, если каландр отодвинуть от головки на большее расстояние (рис. 4). Прочность при растяжении в отдельных сечениях листового материала приближается к прочности ориентированных полиэтиленовых пленок >100 МПа [7], а его плотность достигает

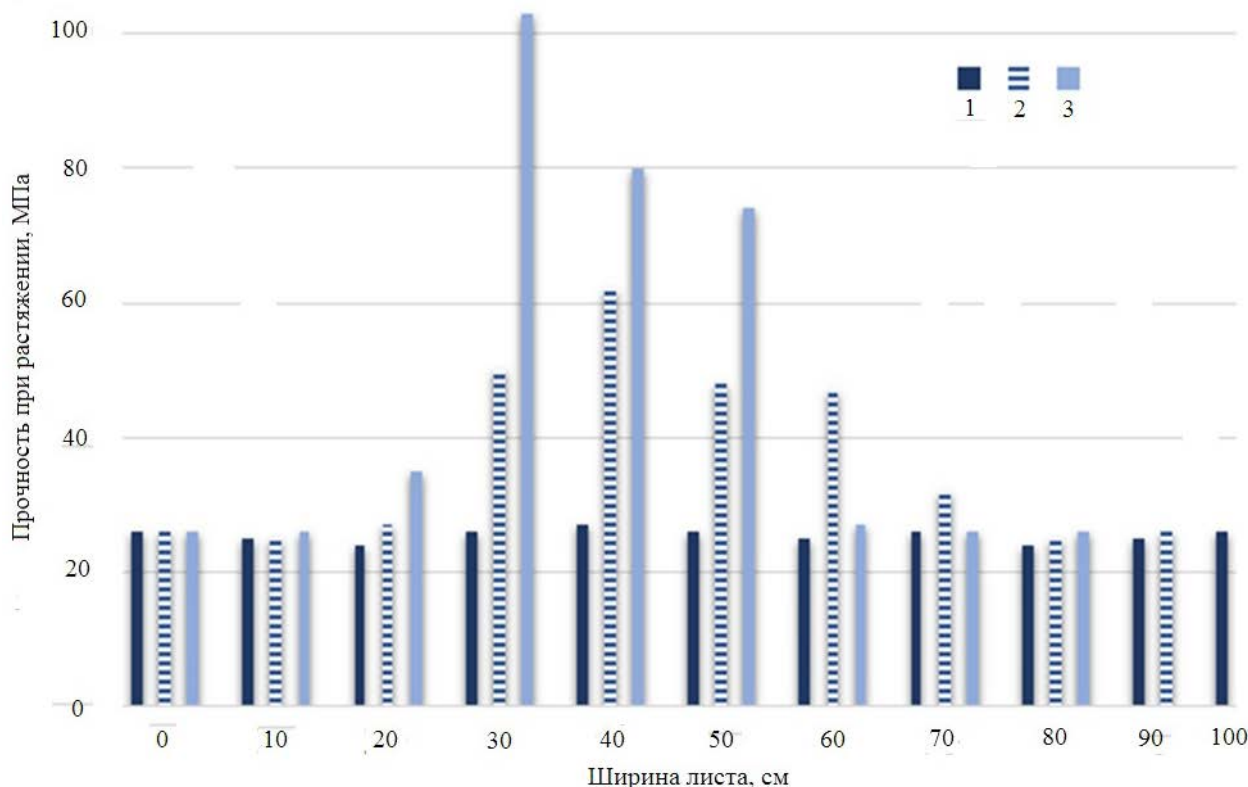


Рисунок 4 — Изменение прочности материала (ПЭВП) по ширине листа в зависимости от расстояния между головкой и каландром: 1 – 5 см; 2 – 50 см; 3 – 74 см

Fig. 4 — Change of HDPE strength along the sheet width depending on the distance between the head and calendar: 1 – 5 cm; 2 – 50 cm; 3 – 74 cm

962 г/м³. Объяснить подобный результат можно тем, что при увеличении расстояния между каландром и головкой, возрастает степень ориентации макромолекул ПЭВП в данном сечении листа.

Важным моментом в понимании происходящих при экструзии полимера процессов является и тот факт, что минимальное расстояние головка–каландр, а именно 5 см, обеспечивает однородность свойств материала по ширине листа, а прочность полимера при растяжении поперек экструзии практически не зависит ни от сечения листа, ни от расстояния головка–каландр. Т. е. в поперечном направлении экструзии, несмотря на температурную усадку расплава, ориентация макромолекул ПЭВП не наблюдается по всей ширине листа.

Вероятно, подобное явление связано с тем, что в процессе экструзии происходит распределение макромолекул полимера по размерам вдоль ширины щели еще в цилиндре экструдера. При попадании расплава в центр коллекторного канала головки (рис. 1) полимер растекается по нему за счет противодавления, создаваемого узкой щелью, обеспечивающей равномерный выход расплава. Это растекание интенсифицирует распределение макромолекул полимера по размерам из-за разности их текучести (вязкости). Более текучие устремляются к центру канала, стремясь выйти из щели по кратчайшему пути, а длинные вязкие макромолекулы оттесняются на края (рис. 5). Такой характер перераспределения макромолекул подтверждается следующими фактами. Во-

первых, отсутствие «шейки» при растяжении экспериментальных образцов, во-вторых, низкое значение показателя удлинения при разрыве, свидетельствующие о дополнительной ориентации макромолекул.

Известно [8], что изменение скорости отвода листа от головки позволяет регулировать вытяжку расплава и, соответственно, ориентацию макромолекул ПЭВП. В представленной работе скорость тянущего устройства постоянна — 1 м/мин, но степень ориентации макромолекул в сечениях листа существенно возрастает по мере увеличения расстояния каландр–головка. Фактически, увеличение времени охлаждения (усадки) расплава, т. е. времени попадания на валки каландра, позволяет макромолекулам в большей мере «сориентироваться» в направлении движения. Существенное изменение прочности материала по сечению листа наблюдали только в тех местах, где из головки выходили макромолекулы с более низкой молекулярной массой.

Можно предположить, что макромолекулы полимера выходят из головки в виде статистических клубков (свернутая структура), размеры которых зависят от их молекулярной массы. Если расплав сразу попадает на охлаждающие валки каландра, то статистические клубки кристаллизуются в листовом материале в той же структуре, как и на выходе из щели. Если каландр отодвинут от головки, то клубки при движении расплава начинают усаживаться во всех направлениях. Совместное действие «усадочных» сил и тянущего устройства линии приводит к тому, что

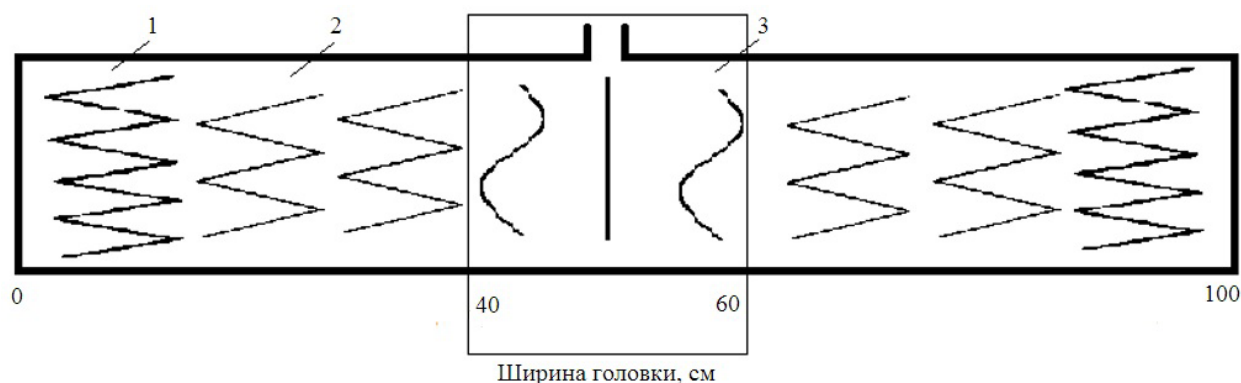


Рисунок 5 — Распределение выхода макромолекул ПЭВП по ширине головки: 1 – с более высокой молекулярной массой; 2 – средней молекулярной массой; 3 – с более низкой молекулярной массой. Выделенная область — место преимущественного выхода из головки макромолекул с более низкой молекулярной массой

Fig. 5 — Distribution of the output of macromolecules of high-density polyethylene along the width of the head. Symbol of macromolecules: 1 – higher molecular weight; 2 – medium molecular weight; 3 – lower molecular weight. Selected area – the place of predominant output from the heads of lower molecular weight macromolecules

наиболее короткие из них распрямляются в линейную (ориентированную) структуру. Чем дальше каландр отстоит от головки, тем больше у макромолекул возможности сориентироваться в направлении экструзии. Охлаждающие валки фиксируют эту структуру в готовом листовом материале, что приводит к существенному увеличению прочности полимера в местах расположения этих макромолекул. Крупные статистические клубки макромолекул не успевают за время прохождения расплава в промежуток головка–каландр сориентироваться из-за своего размера, а потому и прочность материала в местах их расположения остается практически одинаковой для всех образцов.

Аналогичное изменение свойств материала по ширине листа наблюдали и при использовании в качестве сырья ПП.

Выводы

Таким образом, попытка добиться нужной ширины тонкого полимерного листа из полиолефинов путем перемещения приемного каландра от головки приводит к изменению свойств материала по его сечению. При этом, чем далее находится каландр от головки, тем более отличаются значения прочности полимера между центром и краями листового материала. Такое явление можно объяснить влиянием распределения макромолекул полимера различной молекулярной массы по сечению коллекторного канала головки экструдера на их ориентационные явления. Наиболее подвижные макромолекулы с более низкой молекулярной массой концентрируются в центре канала, а вязкие макромолекулы с более высокой молекулярной массой отесняются на периферию. Такое распределение макромолекул сохраняется при выходе из щели головки и в готовом листовом материале.

При малом расстоянии каландр–головка охлаждающие валки каландра фиксируют макромолекулы в виде статистических клубков, кристалличность

которых и свойства не различаются для разных молекулярных масс. Если же расстояние каландр–головка увеличивается, температурная усадка и усилия тянущего устройства приводят к дополнительной ориентации макромолекул с более низкой молекулярной массой без заметного изменения структуры макромолекул. Охлаждающие валки фиксируют дополнительно ориентированную структуру в готовом материале, что придает ему различие в свойствах по ширине листа.

Поэтому, если полимерный лист будет использован для дальнейшей переработки методом вакуумформования, то расстояние между головкой и каландром должно быть минимальным. Это исключит возможность для дополнительной ориентации, в первую очередь, макромолекул с более низкой молекулярной массой, располагающихся в центре расплава, и устранил неоднородность свойств материала по ширине листа.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта Белорусского республиканского конкурса фундаментальных исследований Т19УЗБГ-010.

Обозначения

ЛЛ — листовальная линия; ПП — полипропилен; ПЭВП — полиэтилен высокой плотности; L , мм — удлинение при разрыве; σ , МПа — прочность при растяжении; 2θ , ° — угол когерентного рассеяния.

Литература

1. Фридман М. Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов. М.: Химия, 1977. 398 с.
2. Раувендаль К. Экструзия полимеров: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2008. 708 с.
3. Ким В. С. Теория и практика экструзии полимеров. М.: Химия, 2005. 568 с.
4. Кулезнев В. Н., Чалых А. Е., Суриков П. В., Щербина А. А.,

- Печковский А.Д. Особенности фазового структурообразования при течении расплавов смесей полимеров. // Пластические массы. 2017. № (1–2). С. 3–5.
5. Мельников С. Ф. Структура и свойства смеси полиолефинов при экструдировании через плоскощелевую головку. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2015. Т. 20, № 2. С. 66–69.
6. Мартынов, М. А., Вылегжанин К. А. Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972. С. 8–28.
7. Шибряева Л. С., Ольхов А. А., Иорданский А. Л., Заиков Г. Е., Абзалдинов Х. С. Влияние ориентации на структуру и деструкцию пленок на основе полиэтилена высокой плотности и поли-3-гидроксипропионата. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 11. С. 182–188.
8. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. 4-е изд. перераб. и доп. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
4. Kuleznev V. N., Chalykh A. E., Surikov P. V., Shcherbina A. A., Pechkovskiy A.D. Osobennosti fazovogo strukturoobrazovaniya pri techenii rasplavov smesey polimerov [Features of phase structure formation during the flow of melts of polymer mixtures]. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2017, no. (1–2), pp. 3–5.
5. Mel'nikov S. F. Struktura i svoystva smesi poliolefinov pri ekstrudirovani cherez ploskoshchelevuyu golovku [Structure and properties of a mixture of polyolefins during extrusion through a flat slot head]. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 2015, vol. 20, no. 2, pp. 66–69.
6. Martynov, M. A., Vylegzhanin K. A. *Rentgenografiya polimerov* [Radiography of polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1972, pp. 8–28.
7. Shibryaeva L. S., Ol'khov A. A., Iordanskiy A. L., Zaikov G. E., Abzal'dinov Kh. S. Vliyaniye orientatsii na strukturu i destrukttsiyu plenok na osnove polietilena vysokoy plotnosti i poli-3-gidroksipropionata [The effect of orientation on the structure and destruction of films based on high density polyethylene and poly-3-hydroxybutyrate]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2013, no. 11, pp. 182–188.
8. Tager A. A. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Moscow: Nauchnyy mir Publ., 2007. 573 p.

References

1. Fridman M. L. *Tekhnologiya pererabotki kristallicheskikh poliolefinov* [The processing technology of crystalline polyolefins]. Moscow: Khimiya Publ., 1977. 398 p.
2. Rauvandal' K. *Ekstruziya polimerov* [Polymer extrusion]. Saint-Petersburg: Professiya Publ., 2008. 708 p.
3. Kim V. S. *Teoriya i praktika ekstruzii polimerov* [Theory and prac-

Поступила в редакцию 24.10.2019

© С. Ф. Мельников, 2019