

УДК 541.64:532.5

## ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРУЗИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1994 г. В. А. Белошленко\*, В. Г. Слободина\*, В. Г. Гринев\*\*, Э. В. Прут\*\*

\*Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины  
Донецк, ул. Розы Люксембург, 72

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 21.09.93 г.

Исследована динамика процесса твердофазной экструзии полимеризационно наполненного полиэтилена и оценены показатели технологических и физико-механических свойств полученных образцов. Проанализировано влияние условий экструзии на величину разбухания экструдата. Показано, что с ростом экструзионной степени вытяжки упругие и прочностные характеристики возрастают, а пластичность уменьшается. Предложенный метод монолитизации материала снижает энергоемкость и увеличивает производительность процесса.

Значительный интерес, проявляемый к получению изделий из наполненных полимеров, обусловлен требованием экономии органического сырья и возможностью направленного изменения комплекса свойств полимеров. Метод полимеризационного наполнения [1] расширяет возможности традиционных способов введения наполнителей в полимерную матрицу при создании композиционных материалов на основе термопластов. Одним из перспективных направлений использования метода полимеризационного наполнения является создание композиций на основе ПЭ, имеющего при данном способе синтеза сверхвысокую молекулярную массу.

Композиционные материалы, полученные методом полимеризационного наполнения, сохраняют не только химическую стойкость, но и высокую ударную вязкость и трибологические характеристики сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) при одновременном улучшении жесткости, твердости и других физико-механических показателей в отличие от композиций аналогичного состава, полученных механическим смешением ПЭНД и соответствующих наполнителей [2].

Для производства изделий, максимально сохраняющих качество исходного СВМПЭ, наряду с таким традиционным и наиболее распространенным методом переработки высоковязких термопластичных материалов, как горячее прессование, разработан ряд специфических приемов переработки – используют спекание, созданы особые типы экструдеров и литьевых машин [3]. Получил практическое применение (для изготовления облицовочных плит большого размера) двухстадийный процесс по методу холодного формования порошкообразного материала на прес-

сах непрерывного прессования с последующим периодическим спеканием и охлаждением при соответствующих температурах и давлении [4]. Недостатками указанных способов являются сравнительно невысокая производительность, большая энергоемкость, необходимость в специальном дорогостоящем оборудовании.

Известно, что пластическая деформация кристаллизующихся (в том числе наполненных) полимеров при температурах ниже температуры плавления  $T_m$ , фиксируя высокую степень ориентации макромолекул, повышает их жесткость и прочность [5, 6]. Широкому использованию способов твердофазного упрочнения препятствует трудоемкая процедура предварительного получения монолитной заготовки из дисперсного полимерного материала. В настоящей работе рассмотрена возможность устранения перечисленных трудностей путем совмещения в одном процессе переработки операций монолитизации и ориентационной вытяжки полимера.

Полимеризационно наполненную композицию (компонор) получали путем полимеризации этилена на поверхности наполнителя – каолина [1]. При этом полимер имел  $M \sim 10^6$ , средний размер частиц наполнителя составлял 5 мкм, а содержание наполнителя 28 мас. %. Согласно данным ДТА, изучаемая композиция имела  $T_m = 414$  К; температура начала активного окисления 465 К.

Образцы для испытаний изготавливали методом плунжерной экструзии. Экструзию осуществляли на установке, смонтированной на базе вертикального гидравлического пресса усилием 100 т (модель П 474). Установка включала контейнер высокого давления вертикального типа с диаметром рабочего канала 20 мм, плунжер и деформирующую матрицу (фильтеру), установлен-

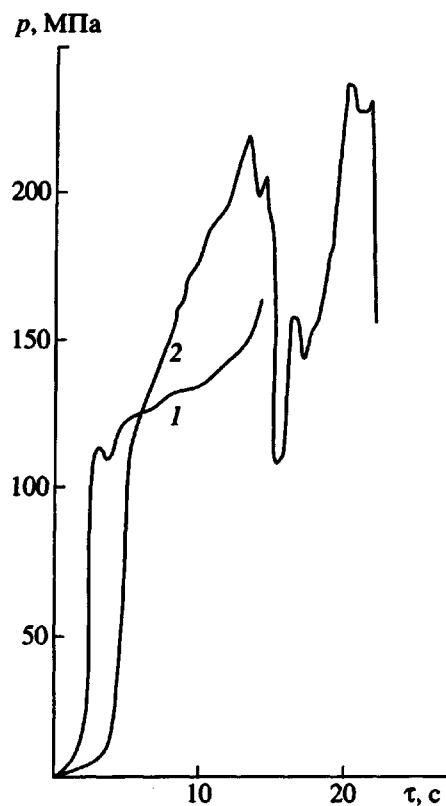


Рис. 1. Зависимость давления экструзии  $p$  от времени  $t$  для  $\lambda = 5$  и  $T_s = 393$  К при компактировании заготовки вне контейнера (1) и в контейнере (2).

ную в нижней части канала контейнера. Скорость перемещения плунжера пресса составляла 2 мм/с. Обогрев контейнера производили с помощью электрического спирального нагревателя, выполненного таким образом, что разница температур верхней части канала контейнера и входного конуса деформирующей матрицы не превышала 5 К. Изменение давления в процессе выдавливания полимерной композиции регистрировали тензометрическим методом. Тензодатчики наклеивали на стенки специального стакана, размещенного вместе с измерительным манометром, оттарированным на давление внутри канала контейнера в магистрали подачи масла в главный цилиндр пресса. Экструзионную степень вытяжки  $\lambda$  изменяли за счет использования матриц различного диаметра (6 - 14 мм) и рассчитывали по формуле  $\lambda = d_3^2/d_m^2$ , где  $d_3$ ,  $d_m$  - соответственно диаметры заготовки и калибрующего пояска матрицы. Для сравнения испытывали образцы компонента, полученные традиционным способом горячего прессования. Температура прессования  $T_p = 433 \pm 5$  К, удельное давление 100 МПа. Образцы компактировали и нагревали в пресс-форме до  $T_p$ , терmostатировали при этой температуре

в течение 10 мин без давления и 10 мин под давлением, охлаждали под давлением до  $343 \pm 5$  К.

Плотность образцов  $\rho$  определяли методом гидростатического взвешивания. Испытания на сжатие проводили на образцах цилиндрической формы диаметром 6 - 10 и высотой 10 - 15 мм при скорости перемещения зажимов 1 мм/мин. Испытания на растяжение - на образцах диаметром 6 - 10 мм и длиной 80 - 100 мм при скорости перемещения зажимов 20 мм/мин. Образцы для испытаний нарезали из экструдатов, имевших диаметр 6 - 10 мм без дополнительной механической обработки.

Экструзию проводили следующим образом. Порошкообразный компонент спрессовывали в заготовки, которые в дальнейшем нагревали до температур, близких к  $T_s$  (373 - 403 К), и экструдировали [7]. Экструзией при 373 К образцы хорошего качества получить не удалось, поскольку указанная температура оказалась недостаточной для монолитизации экструдатов. В то же время нагрев скомпактированного порошка до 403 К способствовал плавлению заготовки в процессе деформации в областях, соприкасающихся с деформирующим инструментом, за счет дополнительного разогрева, вызванного трением. При этом происходило налипание полимера на деформирующую матрицу и экструзия осуществлялась через отверстие, сформированное прилипшим к поверхности канала матрицы композитом. В результате экструдаты имели неровную поверхность и неконтролируемое поперечное сечение. Поэтому для дальнейшего изучения процесса экструзии и свойств экструдатов были выбраны температуры экструзии  $T_s = 383$  и 393 К.

Изучение динамики экструзии показало, что в случае, когда компактирование порошка и прогрев заготовок осуществляется непосредственно в контейнере высокого давления, процесс протекает нестабильно, отмечаются большие скачки давления (рис. 1, кривая 2). Такой характер зависимости давления экструзии  $p$  от времени  $t$  объясняется неравномерной пропрессовкой порошка и изменением силы трения заготовки о стенки канала контейнера при экструзии, вызываемым налипанием (локальным расплавлением) порошка. Если компактирование порошка выполнять предварительно в пресс-форме по схеме двустороннего сжатия, а нагрев полученных таким образом заготовок производить в печи, динамика процесса экструзии значительно улучшается (рис. 1, кривая 1). Для такой схемы переработки характерны также более низкие значения давления экструзии, хорошая воспроизводимость результатов. На рис. 1 (кривая 2) обращает на себя внимание пик в начальный момент деформирования, природа которого подробно исследована в работе [8]. Возрастание давления при экструзии вызывается уплотнением заготовки при движении плунжера.

Сравнение силовых параметров и динамики процессов указывает на то, что предпочтение должно быть отдано плунжерной экструзии заготовок, предварительно скомпактированных и прогретых вне контейнера. Разделение операций компактирования, нагрева и экструзии повышает также производительность рассматриваемого процесса. Например, на использованном нами прессовом оборудовании скорость экструдирования нагретых заготовок составляла не менее 30 м/ч, что значительно выше, чем для процесса спекания под давлением или циклически-непрерывной плунжерной экструзии [6]. Предварительное компактирование может выполняться с еще большей скоростью, задаваемой скоростью перемещения плунжера в пресс-форме.

Проведенные исследования показали, что закономерности изменения давления выдавливания при экструзии порошковой заготовки такие же, как и при экструзии монолитной [9]: давление уменьшается с повышением  $T_3$  и увеличивается с ростом  $\lambda$ ; при диаметре экструдата менее 10 мм наблюдается повышение давления с уменьшением диаметра экструдата (при одинаковых  $\lambda$  и  $T_3$ ). Длина калибрующего пояска матрицы, позволяющая получать образцы хорошего качества, при экструзии порошковой заготовки меньше, чем при экструзии монолитной и составляет 2 - 3  $d_m$ .

Твердофазная экструзия монолитной полимерной заготовки сопровождается разбуханием экструдата при выходе его из матрицы. Величина разбухания  $\psi$  определяется длиной калибрующего пояска матрицы,  $T_3$ ,  $\lambda$ , скоростью выдавливания и другими параметрами. На рис. 2 показаны зависимости  $\psi(\lambda)$  и  $\psi(T_3)$  экструдатов компонора, полученных плунжерной экструзией порошковой

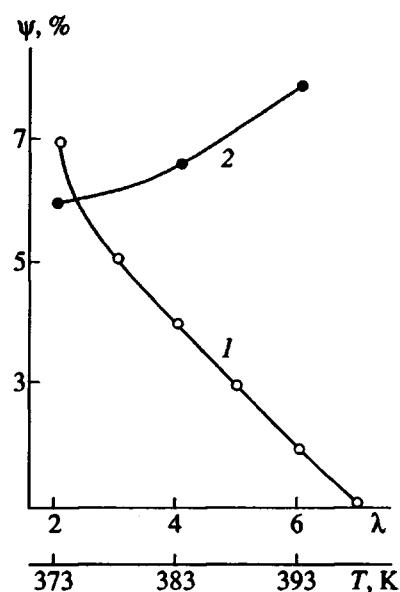


Рис. 2. Зависимости величины разбухания экструдатов  $\psi$  от степени вытяжки  $\lambda$  при  $T_3 = 383$  К (1) и от температуры экструзии  $T_3$ , при  $\lambda = 2$  (2).

заготовки. Значения  $\psi$  рассчитывали по формуле

$$\psi = \frac{d_s^2 - d_m^2}{d_s^2} \times 100\%, \text{ где } d_s - \text{диаметр экструдата.}$$

Видно, что с ростом  $\lambda$  величина  $\psi$  уменьшается, причем в интервале  $\lambda \geq 3$  линейно. Заметное влияние  $T_3$  на  $\psi$  обнаружено лишь для  $\lambda = 2$ . В случае больших  $\lambda$  оно практически отсутствует.

В таблице приведены показатели физико-механических свойств контрольных образцов компонора, полученных горячим прессованием ( $\lambda = 1$ )

#### Влияние параметров экструзии на физико-механические свойства образцов компонора

$\lambda$	$T_3$ , К	$E \times 10^{-2}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E \times 10^{-3}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
		сжатие			растяжение		
1	433*	7.1	31*	10*	1.1	26	430
	383	6.3	24	12	2.5	25	7
2	393	6.3	28	12	2.6	32	11
	383	7.6	30	9	3.0	38	14
3	393	6.8	31	10	2.6	41	17
	383	7.6	36	10	3.2	-	-
4	393	8.1	41	10	3.2	-	-
	383	9.3	40	8	3.5	-	-
5	393	9.3	40	9	4.0	-	-
	383	12.8	42	7	-	-	-
6	393	13.0	43	7	-	-	-
	393	14.5	47	7	-	-	-

\* Вместо  $T_3$ ,  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  приведены значения  $T_n$ ,  $\sigma_n$  и  $\epsilon_n$  соответственно.

и образцов, полученных плунжерной экструзией ( $\lambda = 2 - 7$ ): модуль упругости  $E$ , разрушающее напряжение  $\sigma_p$ , относительная деформация при разрушении  $\epsilon_p$ . Контрольные образцы при испытаниях на сжатие не разрушаются, поэтому вместо  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  приведены условный предел текучести  $\sigma_t$  и деформация при пределе текучести  $\epsilon_t$ . Хорошо прослеживается связь между физико-механическими свойствами и  $\lambda$ . С увеличением  $\lambda$  возрастают упругие и прочностные характеристики, уменьшается пластичность. Образцы, имеющие  $\lambda \geq 4$ , при растяжении выскользывают из зажимов, поэтому для данных образцов в таблице приведены только значения  $E$ . Зависимость физико-механических свойств от  $T$ , выражена слабее, что может быть связано с относительной близостью значений выбранных температур.

Плотность колеблется по длине экструдатов, но изменения  $\rho$  наблюдаются в третьем знаке после запятой и не обнаруживаются какими-либо закономерности. Четко выраженной зависимости  $\rho(\lambda)$  также не установлено; среднее значение  $\rho$  составляет 1.168 г/см<sup>3</sup>. Вероятно, уже при  $\lambda = 2$  материал уплотняется настолько, что дальнейшее увеличение  $\lambda$  не вызывает существенных изменений  $\rho$ .

Таким образом, предлагаемый способ переработки полимеризационно наполненного СВМПЭ позволяет значительно повысить его жесткость по сравнению с традиционным способом горячего прессования. Получение монолитного материала достигается минуя стадию расплавления порошка, что снижает энергоемкость процесса. Разделение процесса переработки на три отдельные стадии делает его гибким и высокопроизводительным.

Способ переработки может быть реализован на серийно выпускаемом оборудовании и использован для производства профильно-погонажных изделий с высокими деформационно-прочностными и трибологическими характеристиками.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячковский Ф.С., Новокшонова Л.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 200.
2. Бунина Л.О., Телешов В.А., Сергеев В.И., Айбиндер С.Б., Цируле К.И. // Пласт. массы. 1985. № 8. С. 13.
3. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И., Печенкин А.Д., Бухгалтер В.И., Поляков А.В. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л., 1982.
4. Коврига В.В., Телешов В.А., Жаров А.И., Чечик А.И. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. X. Черноголовка, 1986. С. 80.
5. Захариадес А.Е., Мид В.Т., Портнер Р.С. Сверхвысокомодульные полимеры / Под ред. Чиферри А., Уорда И. Л., 1983.
6. Prut E.V. High-Pressure Chemistry and Physics of Polymers. CPC Press, Inc, 1993. P. 74.
7. Белошенко В.А., Слободина В.Г., Гринев В.Г., Прут Э.В. Заявка № 4910357 с положительным решением от 03.01.92.
8. Krjutchkov A.N., Dorfman I.Ya., Prut E.V., Enikolopyan N.S. // Polym. Comp. 1986. V. 7. № 6. P. 413.
9. Цыганков С.А., Шишкова Н.В., Береснев Б.И. Физика и техника высоких давлений. 1984. № 17. С. 77.

## Solid-Phase Extrusion of Polymerization-Filled Polyethylene

V. A. Beloshenko\*, V. G. Slobodina\*, V. G. Grinev\*\*, and E. V. Prut\*\*

\*Donetsk Physicotechnical Institute, Ukrainian Academy of Sciences,  
ul. Rozy Lyuksemburg 72, Donetsk, Ukraine

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract –** The dynamics of solid-phase extrusion of polymerization-filled polyethylene was investigated and the indices of the technological and physicomechanical properties of the specimens produced were evaluated. The effect of the extrusion conditions on the degree of swelling of extrudates was analyzed. It was shown that as the extruding ratio increases, the elastic and strength characteristics rise and the plasticity diminishes. The method of material monolithization was proposed to decrease the power consumption and to increase the output of the process.