

УДК: 678.54

ФОРМОВАНИЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

А.В. ПАХАРЕНКО

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Розглянуті різні види формування високонаповнених полімерних композицій. Приведені режими вільного формування композицій на основі термореактивних смол, умови отримання високонаповнених термопластичних композицій на основі вторинного ПЕТФ і ПК методом прямого пресування і високонаповнених поліолефінових композицій методом екструзії

Для снижения расхода полимерного сырья и регулирования свойств изделий создают высоконаполненные композиции, в составе которых в разных соотношениях применяют различные наполнители [1]. В зависимости от назначения готовой продукции наполнитель в полимерной матрице может находиться от 50 до 80 % масс.

Объекты и методы исследования

В данной работе в качестве связующих использовали вторичные полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поликарбонат (ПК), полиэфирные смолы- ПН-2 с отвердителем, а в качестве наполнителя применялся песок с размером фракций от 0,08 до 1,6 мм, причем наибольшее содержание до 70 % приходилось на фракции от 0,5 до 0,2 мм. Для получения полимерных композиций и изделий применялись методы свободного формования, прямого прессования и экструзии.

Постановка задания

Разработка составов высоконаполненных композиций на основе термопластичных и термореактивных полимеров, определение параметров их получения.

Разработанные высоконаполненные композиции могут применяться для изготовления различных изделий строительного и электротехнического назначения. Композиции на основе вторичного ПЭТФ, ПК и их смесей изготавливались с добавлением песка в разном соотношении. Количество песка варьировали от 50% масс. до 80% масс. В композициях на основе только вторичного ПЭТФ и песка в своем рецептурном составе было от 20%масс. до 50%масс связующего. Оптимальным принимался состав, в котором содержание ПЭТФ составляло 30%масс., а песка 70%масс., что, как это будет показано ниже, связано с рациональными физико-механическими свойствами. Кроме того, изучалось влияние смеси вторичных термопластов в качестве связующего-30%масс, где содержание ПК в смеси с ПЭТФ колебалось от 5%масс. до 15% масс. Испытания образцов производили по твердости, ударной вязкости, пределу прочности при сжатии, усадке. Прессование производили для ПЭТФ композиций без добавок ПК при температуре 170°C, давлении при прессовании 17–18 МПа и времени выдержки 2 мин., а ПЭТФ и добавки ПК в композиции при температуре 200–220°C, давлении 15 МПа и времени выдержки 3–4 мин. Основные операции предусматривали подготовку наполнителей и вторичных термопластов в т.ч. дробление мойку и сушку, смешение всех ингредиентов до однородной смеси, прессование изделий в нагретой форме, последующее охлаждение и выемку изделий из формы. Физико-механические характеристики высоконаполненных композиций приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства высоконаполненных композиций на основе вторичного ПЭТФ, ПК и их смесей

Свойства	Составы композиций							
	80%масс. песок + 20% масс. ПЭТФ	70%масс. песок + 30% масс. ПЭТФ	60%масс. песок + 40% масс. ПЭТФ	50%масс. песок + 50% масс. ПЭТФ	70%масс. песок + 25%масс. ПЭТФ + 5%масс. ПК	70%масс. песок + 20%масс. ПЭТФ+10% масс.ПК	70%масс. песок + 15%масс. ПЭТФ+15% масс.ПК	
Твердость, НР	52	65	70	50	61	56	66	
Предел прочности при сжатии, МПа	55	75	79	90	61	80	85	

Таблица 2. Физико-механические свойства высоконаполненных композиций на основе полиэфирной смолы ПН-2

Свойства	Составы композиций							
	20%масс. /x ПН-2 + 80% масс. песка	40%масс. /x ПН-2 + 60% масс. песка	50%масс. /x ПН-2 + 50% масс. песка	20%масс. /xx ПН-2 + 80% масс. песка	30%масс. /xx ПН-2 + 70% масс. песка	50%масс. /xx ПН-2 + 50% масс. песка		
Твердость, НР	72	39	37	28	27	20		
Предел прочности при сжатии, МПа	14,0	11,0	10,0	14,0	15,0	10,0		

x/ В составе композиции песок, смола и отвердитель; xx/ В составе композиции песок, смола и отвердитель, 2% масс. стearата кобальта и 5%масс.стирол

Высоконаполненные композиции на основе линейного полиэтилена изготавливали на экструзионной установке на базе экструзионного смесителя ZSK-83 фирмы «Werner und Pfleiderer» (Германия).

Состав композиции [2] был следующим, %масс.: полиэтилен линейный- 9,3; высокодисперсный антипиреновый наполнитель $Al(OH)_3$ – 62,70; катализатор разложения антипиренового наполнителя (Еватан 28-03) – 12,65; усилитель адгезии полиэтилена к высокодисперсному наполнителю (Лотадер 3210) – 11,10; антиоксидант (Хостанокс) – 0,25; мягчитель (стеарат кальция) – 4,00. Данная композиция применяется для кабельной изоляции как самозатухающая.

В качестве антипиренового наполнителя использовали тригидраталюминия $Al(OH)_3$. Показано, что увеличение содержания песка от 50%масс. до 80%масс. в ПЭТФ композиции без ПК приводит к увеличению твердости до 70 единиц по Роквеллу в диапазоне содержания 60–70%масс. песка, что объясняется созданием более монолитной структуры, а дальнейшее повышение содержания песка создает разрыхленную структуру в результате чего снижается твердость и предел прочности при сжатии. При увеличении содержания песка от 50%масс. до 80%масс. предел прочности при сжатии уменьшается от 92 МПа до 55 МПа, ударная вязкость практически не изменяется до 70%масс. песка и находится в пределах 2300 кДж/м² и ошибки эксперимента, а дальнейшее повышение массы песка до 80% снижает ударную вязкость до 1600 кДж/м².

Дополнительное введение в композицию в качестве связующего в ПЭТФ до 15%масс. ПК (табл. 1) приводит к незначительному повышению пределу прочности при сжатии и практически малому изменению твердости в сравнении с композицией 70%масс. песка и 30% масс. ПЭТФ. Приведенное выше свидетельствует о возможности использования в качестве связующего вторичного полиэтилентерефталата и поликарбоната в разработке и применении на практике высоконаполненных композиций с песком и другими минеральными наполнителями.

Методом свободного формования изготавливались образцы из высоконаполненной композиции на основе полиэфирной смолы ПН-2 и песка. Составы композиций были следующие: содержание полиэфирной смолы было в пределах от 50%масс. до 80%масс., а отвердителя 1–2 %масс. Для придания эластичных свойств в композицию вводили до 5%масс. стирола и до 2%масс. стеарата кобальта. Изготовление образцов осуществлялось в керамических лодочках. Формование производили при температуре 90 – 100°C и времени отверждения 60 – 90 мин, после чего производили охлаждение и выемку образцов их формы. Показано, что с увеличением содержания песка в смоле твердость увеличивается, а предел прочности при сжатии снижается (табл. 2), что объясняется значительным уменьшением связующего и разрыхлением структуры. Для увеличения ударных характеристик в смолу дополнительно вводили до 5%масс. стирола и 2%масс. стеарата кобальта., результате чего ударная вязкость при содержании песка в связующем увеличилась с 600 кДж/м² до 800 кДж/м².

Увеличение содержания стирола в композиции приводит к повышению ударной вязкости и снижению предела прочности при сжатии с 500 кгс/см² для ненаполненной композиции и до 150 кгс/см² полиэфирная смола и 70%масс. песка марки «Ж» с средним диаметром частичек 5 мкм для самозатухающей полиолефиновой композиции благодаря его способности распределяться в массе

равномерно, что приводит к увеличению прочности материала при разрыве. $Al(OH)_3$ начинает распадаться при температурах 190–230⁰С в зависимости от размера частичек (0,25–15,0 мкм).

Такая температура находится за пределами температуры экструзии ПЕ, а именно (160–180)⁰С. Разложение $Al(OH)_3$ сопровождается эндотермическим эффектом с выделением гидратированной воды, которая охлаждает полимер до температуры ниже температуры возгорания.

Изготовление гранул предусматривало процессы подготовки наполнителей, предварительное смешение компонентов, введение в расплав полимера, находящегося в экструзионном смесителе, всех компонентов и последующее формование полимерной массы в стренговой головке, охлаждение стренг в водяной ванне, обдув стренг горячим воздухом, измельчение стренг в гранулы на грануляторе и затаривание гранул в мешки.

Схема установки приводится в работе [3]. Режимы переработки на экструзионном смесителе ZSK-83 фирмы «Werner und Pfleiderer» были щадящими: 1-ая зона обогрева – 130 °С; 2-ая зона 150 – °С; 3-ая зона – 160⁰С; 4-ая зона – 160 °С. Число оборотов наборных шнеков составляло 40 об/мин, а удаление газообразных веществ из расплава полимерной высоконаполненной композиции производилось с помощью вакуумотсоса из зоны дегазации.

Для повышения текучести и термостабилизации в композицию вводили стеарат кальция в количестве до 4 %масс. Данная полиолефиновая композиция обладала следующими свойствами: плотностью – 1640кг/м³, показатель текучести расплава (ПТР) – 4,0–5,0 г/10мин, предел прочности при растяжении – 12,0–14,0 МПа, относительное удлинение – 20–25 %, кислородный индекс – 32–34%, удельное объемное электрическое сопротивление при 20⁰С – 1,6 10¹⁵ Ом см.

Выводы

Таким образом в результате исследований приведены режимы свободного формования композиций на основе терморепактивных смол, условия получения высоконаполненных термопластичных композиций на основе вторичного ПЭТФ и ПК методом прямого прессования и высоконаполненных полиолефиновых композиций методом экструзии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахаренко В.А., Зверлин В.Г., Кириенко Е.М. Наполненные термопласты. Техніка. Киев.1986. – 200 с.
2. Радчук А.А., Пахаренко В.В., Тимченко В.И., Пахаренко В.А., Костинова Т.А. Самозатухающие полиолефиновые композиции. Технологический процесс. // Хімічна промисловість України. –2004. – № 2.– с. 46–48
3. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов. Воля. Киев. 2006. – 552 с.