УДК 678.067

Т.Н.Теряева

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИЗДЕЛИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ФОРМОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ПРЕМИКСА

Премиксы, представляющие собой композиционные полимерные материалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол с гибридным наполнителем (стекловолокно и каолин), широко используются для производства электротехнических изделий, успешно заменяя фенопласты. Для получения изделий с высокими эксплуатационными характеристиками процесс отверждения премиксов стремятся проводить до максимально возможной степени завершённости, применяя при этом повышение температуры отверждения [1], ступенчатый режим отверждения [2] и др. приёмы. Кроме этого в процессе формования изделий варьируется значительное количество технологических факторов, которые также могут оказывать влияние на процесс отверждения премиксов и, следовательно, на качество продукции.

В данной работе представлены результаты исследования влияния температурного режима, толщины изделия, типа инициирующей системы, срока хранения, наличия предварительного подогрева на процесс отверждения премикса.

В качестве объекта исследования был выбран премикс марки ПСК-5Н, который может перерабатываться в изделия, как прессованием, так и литьём под давлением [3].

Исследование процесса отверждения проводилось термографическим методом [4].

Интервал изменения температуры отверждения составил 70-180 ºС в соответствии с исследованиями процесса отверждения премикса в динамическом температурном режиме [5].

На рис. 1, 2 приведены термограммы отверждения премикса, содержащего в качестве инициатора отверждения перекись бензоила (ПБ) и смесь ПБ с третбутилпербензоатом (ТПБ). Эти инициаторы различаются между собой критическими температурами разложения: для ПБ – 70 ºС, для ТПБ – 90 ºС [6]. Термокинетические характеристики процесса отверждения, полученные по этим термограммам, представлены в табл. 1.

Анализ приведённых данных показывает, что применение смеси инициаторов проводит к снижению температурного перепада между центром и поверхностью изделия в процессе отверждения, повышению степени завершённости реакции отверждения, о чём можно судить по увеличению теплового эффекта реакции. Однако при этом происходит одновременное уменьшение скорости реакции, что связано с различными скоростями

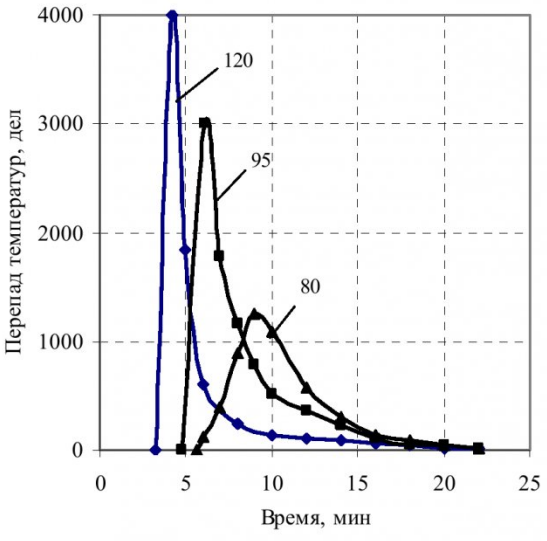

Рис. 1. Термограммы отверждения премикса в статическом режиме (инициатор отверждения – ПБ). Цифры у кривых – температура отверждения, ºС.

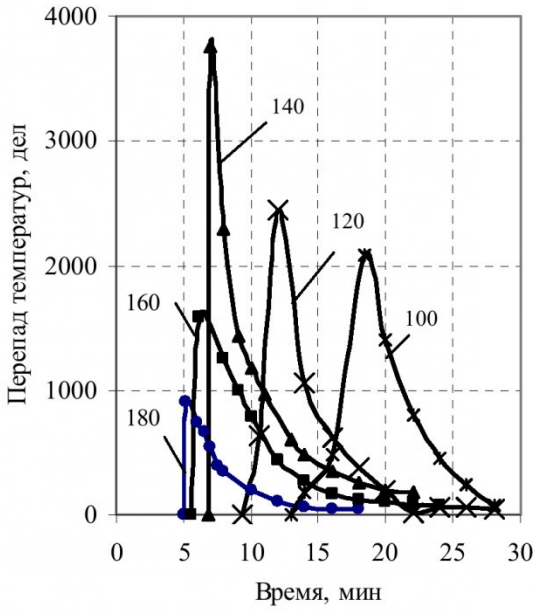

Рис. 2. Термограммы процесса отверждения премикса в статическом температурном режиме (инициатор отверждения – смесь ПБ+ТПБ). Цифры у кривых – температура отверждения, ºС.

Таблица 1. Термокинетические характеристики процесса отверждения премикса (толщина образца 8 мм)

Температура отверждения (T_o), ºС	Время прогрева до T_o (τ_1), с	$\tau_{макс}$*, с	$\Delta t/t_{макс}$**, ºС	τ_2***, мин	Тепловой эффект реакции, кДж/м^3
Для премикса с инициатором отверждения ПБ					
80	350	540	5,83/85,53	33	131587
95	300	360	13,0/108	27	140425
120	195	240	17,60/137,6	22	172496
Для премикса со смесью инициаторов отверждения ПБ + ТПБ					
100	790	1100	9,70/109,7	40	-
120	586	620	10,35/130,35	35	198873
140	392	415	14,70/154,7	41	180032
150	360	380	8,86/158,86	30	116812
160	310	320	9,74/154,7	30	-
180	291	300	3,30/183,3	26	-

* - $\tau_{макс}$ – время достижения максимума экзотермической кривой;

** - $\Delta t/t_{макс}$ – соответственно, максимальный перепад температур между наружной и внутренней поверхностями образца и максимальная температура в центре изделия;

*** - τ_2 – время окончания тепловыделений.

разложения применяемых перекисей (для ПБ время полураспада составляет 0,4 ч, для ТПБ – 18 ч [6]).

Повышение температуры отверждения приводит к уменьшению времени прогрева премикса до температуры отверждения и одновременно более быстро достигается максимум экзотермической кривой отверждения.

Величина теплового эффекта реакции сополимеризации связующего в исследованном температурном интервале изменяется по экстремальной зависимости. Такой характер изменения величины теплового эффекта связан с том, что в диапазоне температур 70-150 ºС увеличение температуры способствует повышению степени завершённости реакции отверждения в связи с увеличением кинетической подвижности макромолекул полимера. При температурах выше 150 ºС процесс отверждения протекает параллельно с реакцией термоокислительной деструкции, что приводит к уменьшению величины суммарного теплового эффекта.

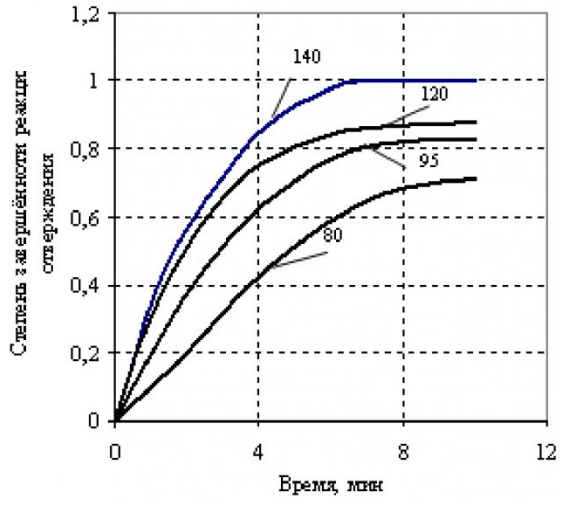

Рис. 3. Зависимость степени завершённости реакции отверждения премикса от температуры и времени процесса.Цифры у кривых – температура отверждения, ºС.

Зависимость степени завершённости реакции отверждения от времени выдержки при заданной температуре приведена на рис. 3, из которого видно, что наиболее резкое изменение наблюдается в течение первых 5-7 минут. Дальнейшее увеличение выдержки не приводит к заметному увеличению завершённости реакции.

С целью интенсификации процесса формования изделий рекомендуется проводить предварительный подогрев реактопластов [7]. Для оценки этого приёма при переработке премиксов были получены термограммы отверждения премикса с инициирующей смесью ПБ+ТБП при использовании предварительного нагрева до 70 ºС.

Термокинетические параметры процесса отверждения представлены в табл. 2.

Сравнение данных табл. 1 и табл. 2 показывает, что предварительный подогрев позволяет сократить время нагрева и отверждения материала примерно на 1-2 минуты при общем времени отверждения от 6 до 17 мин.

Для оценки влияния толщины стенки изделия и температуры формы на характер отверждения были получены термограммы, характеристики которых представлены в табл. 3. Влияние толщины образца на них сказывается следующим образом:

– время прогрева премикса до температуры среды возрастает с увеличением толщины образца от 4 до 6 мм, а затем убывает, так как на характер прогрева материала оказывает зависимость теплофизических характеристик материала от температуры, условия теплообмена с окружающей сре-

дой. Снижение времени прогрева для образцов с толщиной стенки более 6 мм связано затруднениями в отводе тепла, выделяющегося при реакции отверждения;

– время достижения максимальной температуры в центре изделия при отверждении зависит как от толщины образца, так и температуры среды и определяется, как и время прогрева, условиями теплообмена с окружающей средой;

– максимальная температура в центре изделия практически прямо-пропорциональна толщине изделия и температуре отверждения для образцов с толщиной 4 мм, и имеет экстремальный характер зависимости в других исследованных случаях. Снижение этого показателя связано с протеканием реакций деструкции полимера при температурах выше 150 ºС, которые являются эндотермическими;

– продолжительность реакции отверждения зависит от исследуемых факторов: снижается с увеличением температуры отверждения и увеличивается с ростом толщины образца, характер зависимости определяется условиями теплообмена с окружающей средой.

Полученные данные могут быть описаны следующими уравнениями:

$$\tau_1 = 24{,}72 - 0{,}21T_ф + 3{,}2R + 0{,}03T_ф R - 1{,}1R^2$$

$$\tau_{макс} = 197{,}74 - 2{,}83T_ф + 0{,}0104T_ф^2$$

$$\tau_2 = 304{,}92 - 5{,}5T_ф = 38{,}68R + 0{,}22T_ф - 5{,}23R^2$$

$$t_{макс} = 1{,}05T_ф + 1{,}463$$

где $T_ф$ – температура формы (отверждения), ºС; R – толщина образца, мм.

При исследовании влияния срока хранения премикса была получена термограмма для материала со сроком хранения 10 месяцев. Термокинетические характеристики этой термограммы таковы: τ_1 = 17,33 мин; $\tau_{макс}$ = 100 мин; Δt = 0,08 ºС при температуре формы 80 ºС. Полученные результаты указывают на резкое снижение скорости процесса отверждения и величины теплового эффекта, что связано с частичным отверждением связующего при хранении.

Проведённые исследования процесса отверждения премикса в статическом режиме позволяют сделать следующие выводы:

– оптимальной температуре формы соответствует максимальный тепловой эффект реакции отверждения (порядка 170000-200000 кДж/м^3), для исследованного премикса оптимальная температура равна 120 ºС;

– величина теплового эффекта является функцией состава, температуры и продолжительности отверждения, срока хранения материала, размеров изделия;

– проведённые исследования и полученные зависимости временных параметров процесса отверждения показывают, что они являются функцией температуры процесса, размеров изделия, условий предварительного нагрева материала, и в общем случае уменьшаются с увеличением температуры формования;

– разогрев центра изделия при отверждении может приводить к деструкции связующего, которая протекает с поглощением тепла, что необходимо учитывать при выборе параметров процесса переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Тростянской Е.Б. – М. : Химия, 1974. – С. 75-119.

2. Патент США, Кл. 260-2,5, № 3227665, заявл. 11.06.1962, опубл. 4.01.1966, R. Fourcad e.a. Polimerizabl, cross-linkabl, unsaturated polyester resins composition and method of making same.

3. *Будников Д.А.* Полимерные композиционные материалы: достоинства, проверенные практикой // Электротехнический рынок, 2006. – № 5. – С. 24-25.

4. *Занемонец, Н.А.* // Изв. ВУЗов, Сер. Химия и химическая технология / Н.А. Занемонец, В.О Фогель. 1959, № 3. С. 241-245.

5. *Теряева, Т.Н.* Теплофизические методы определения технологических параметров переработки премиксов / Т.Н. Теряева, П.Г. Алексеев, В.М Мелёхин. // Пластические массы, 1977, №1. – с. 44-46.

6. *Киселев, Б.А.* Стеклопластики – М.: Госхимиздат, 1961. – 240 с.

7. *Дедюхин, В.Г.* Прессованные стеклопластики / В.Г. Дедюхин, Ставров В.П.– М.: Химия, 1976. – 272 с.

Автор статьи:

Теряева
Татьяна Николаевна
- канд.техн.наук, доцент, зав. каф., технологии переработки пластмасс КузГТУ
Тел. 39-59-38,
e-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru