

УДК 620.178

Визначення оптимальних технологічних параметрів при переробці прес-порошків ароматичних поліамідів у виробі

О.С. Кабат, В.І. Ситар, К.М. Сухий

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”
8, пр. Гагаріна, Дніпро, 49005, Україна, e-mail: Amber_UDHTU@i.ua

Знайдені оптимальні значення технологічних параметрів переробки прес-матеріалів фенілону С1 і С2 та вивчено їх вплив на якість і рівень властивостей отриманих виробів. Встановлено, що тиск у формі для отримання суцільних міцних брикетів з досліджуваних прес-матеріалів, повинен бути у межах 120 МПа. За допомогою ізотермічного термогравіметричного аналізу визначено інтервал температур (190–230 °С) та час витримування при сушінні брикетів. Встановлено, що час сушіння залежить не тільки від матеріалу брикету, а й від його геометричної форми і розмірів. Визначені оптимальні температури переробки для фенілону С1 (323–327 °С) і фенілону С2 (337–342 °С) та формуючий тиск (40 МПа), за яких фізико-механічні властивості виробів з прес-матеріалів мають максимальні значення.

Ключові слова: прес-порошок, фенілон, брикет, переробка в виріб, фізико-механічні властивості.

Вступ.

Сучасний розвиток науки та техніки тісно пов'язаний із прогресом в області матеріалознавства. Нові матеріали спеціального та загального призначення з високим рівнем фізико-механічних і теплофізичних властивостей використовуються як у високотехнологічних галузях промисловості, так і у побуті [1-3]. Відповідно до принципів, розроблених Європейською Комісією з Ключових Технологій (European Commission Key Enabling Technologies (KETs)), створення таких матеріалів є одним із пріоритетних та актуальних завдань.

Найбільш перспективними матеріалами для цього є полімери та полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на їх основі [4]. Наявність широкого спектра полімерних матриць, наповнювачів і модифікаторів дає змогу отримувати матеріали з необхідним рівнем властивостей, що змінюються у широкому інтервалі залежно від складу та технології їх отримання. Сучасні полімери та ПКМ на їх основі за фізико-механічними і теплофізичними властивостями наближаються до таких конструкційних матеріалів як метали та їх сплави, маючи при цьому ряд істотних переваг: невисока собівартість виготовлення виробів з них, високий рівень хімічної стійкості, невелика вага, можливість роботи у вузлах тертя без змашування і т.д.

Одними з найбільш перспективних полімерних матеріалів є ароматичні поліаміди. Вони мають високий рівень показників міцнісних властивостей (напруження при межі міцності при стисканні до 240 МПа, твердість до 230 МПа, ударна в'язкість до 60 кДж/м²), стійкі до дії температур (теплостійкість за Віка до 300 °С, термостійкість до 355 °С) і мають високий рівень

теплофізичних властивостей (коефіцієнт термічного лінійного розширення до $3,9 \cdot 10^{-5}$ 1/°С, коефіцієнт теплопровідності до 0,22 ккал/(м·ч·°С)).

Найбільше розповсюдження із ароматичних поліамідів отримали полімери марок фенілон С1 та С2. Їх синтезують за реакцією поліконденсації при взаємодії діамінів (75 % μ -фенілендіаміну та 25 % n -фенілендіаміну) з дихлорангідридом ізофталевої кислоти та μ -фенілендіаміном з дихлорангідридом ізо- та терефталевої кислот (60 % дихлорангідриду ізофталевої та 40 % дихлорангідриду терефталевої кислоти) [5]. Фенілон С1 і С2 випускають у вигляді прес-матеріалів, які переробляють у виробі методом компресійного пресування у формах із підігрівом. Метод переробки ароматичних поліамідів зумовлений їхніми структурою та хімічною будовою. Так температура плавлення (425–435 °С) цих полімерів перевищує температуру початку активної термічної деструкції (345–355 °С), що унеможливило переробку їх із в'язкотекучого стану.

Відомо [6,7], що підбір основних параметрів при переробці полімерів і ПКМ на їх основі методом компресійного пресування у формах з підігрівом істотно впливає на якість отриманих виробів та рівень їхніх властивостей. Тому актуальним є встановлення оптимальних значень цих параметрів і визначення їх впливу на виріб.

Об'єкти та методи досліджень.

Об'єкти досліджень.

Об'єктами досліджень вибрані прес-матеріали на основі ароматичних поліамідів, які мають назву фенілон С1 (ТУ 6-05-221-101-71) і фенілон С2 (ТУ 6-05-221-226-71).

Таблиця. Значення щільності брикетів з прес-матеріалів фенілону С1 і С2 залежно від тиску у прес-формі при їх формуванні

Прес-матеріал	Тиск у прес-формі (P), МПа					
	40	60	80	100	120	140
Фенілон С1	0,75	0,81	0,87	0,92	0,94	0,95
Фенілон С2	0,74	0,79	0,85	0,90	0,93	0,94

Вони являють собою дрібнодисперсні порошки рожево-білого кольору з насипною щільністю 0,2–0,4 г/см³ та основним розміром частинок 40–60 мкм.

Методи досліджень.

Стійкість об'єктів дослідження до дії температури вимірювали за допомогою методу термогравіметричного аналізу у відповідності з ISO-11358 на дериватографі Q-1500D системи F.Paulik; J. Paulik, L. Erdey. Напруження при межі текучості при стисканні визначали відповідно до ISO 604 на універсальній розривній машині 2167 P-50. Щільність полімерних брикетів з прес-порошків визначали за ISO 1183-1. Ударну в'язкість знаходили відповідно до ISO 179 на маятниковому копрі.

Результати досліджень.

Переробка полімерів і ПКМ на їх основі методом компресійного пресування у формах з підігрівом складається з трьох етапів: підготовчий, основний та заключний [8].

На підготовчому етапі відбуваються операції, які пов'язані із отриманням напівфабрикатів, заготовок і покращенням технологічних властивостей матеріалів, що переробляються, і включають в себе брикетування прес-порошків, сушіння, попередній підігрів та ін.

На основному етапі здійснюється операція пресування за задалегідь визначеною методикою та охолодження готових виробів.

Заключний етап пов'язаний із наданням готовим виробам визначеного зовнішнього вигляду. Він включає в себе операції механічної обробки, зварювання чи склеювання, нанесення декоративних покриттів та ін.

Підготовчий етап.

Для підвищення технологічності при переробці прес-матеріалів ароматичних поліамідів у виробі їх попередньо брикетують за допомогою прикладення певного зусилля, що створює необхідний тиск у формі. Готові брикети повинні бути суцільними та мати достатній рівень міцності для запобігання руйнуванню при подальшому використанні. Тому являє інтерес визначення тиску у формі, який необхідно створити для отримання брикетів із прес-матеріалів фенілону С1 і С2, за якого досягаються максимальні значення щільності та міцності. Результати цих досліджень наведені в таблиці.

Виходячи з результатів досліджень можна сказати, що з підвищенням тиску у формі, щільність брикетів з

прес-матеріалів збільшується, причому інтенсивно за тиску до 120 МПа, а подальше підвищення тиску не впливає на значення щільності. Зважаючи на це, можна зробити висновок, що оптимальний тиск у формі при отриманні брикетів має бути у межах 120 МПа.

Слід відмітити, що визначений тиск буде незначно відрізнятися для брикетів різної форми і розмірів. Це є наслідком внутрішнього тертя прес-порошку по стінках форми та тим, що він не є ідеально пружним матеріалом. Особливо це стосується виготовлення брикетів з великими значеннями лінійних розмірів. Тому для їх отримання необхідно використовувати форми із двостороннім прикладенням навантаження.

Брикети фенілону С1 і С2 – це гідрофільні матеріали, які можуть поглинати велику кількість вологи з повітря. Відомо [9], що волога в ароматичних поліамідах сприяє їх деструкції, яка пов'язана із гідролітичними процесами, що відбуваються за високих температур під час переробки полімерів у виробі у замкненому просторі формуючого інструменту.

Для видалення вологи брикетовані прес-матеріали необхідно сушити за визначеного інтервалу температур впродовж певного часу. Для встановлення цього інтервалу здійснено термогравіметричний аналіз вихідних прес-матеріалів фенілону С1 і С2. Результати цих досліджень показані на рис. 1.

На термогравіметричних кривих для обох прес-матеріалів в інтервалі температур від 70 до 180 °С спостерігається інтенсивна втрата ваги, пов'язана із видаленням з них адсорбованої вологи та легколетких компонентів [10]. Слід відмітити, що їх вміст у досліджуваних ароматичних поліамідах становив до 8 %. В інтервалі температур від 180 до 345 °С значення ваги прес-матеріалів істотно не змінюється. Інтенсивна її втрата починається за температури 345–350 °С, що пов'язано із початком активної термічної деструкції досліджуваних матеріалів.

Виходячи із результатів термогравіметричних досліджень можна зробити висновок, що нижньою

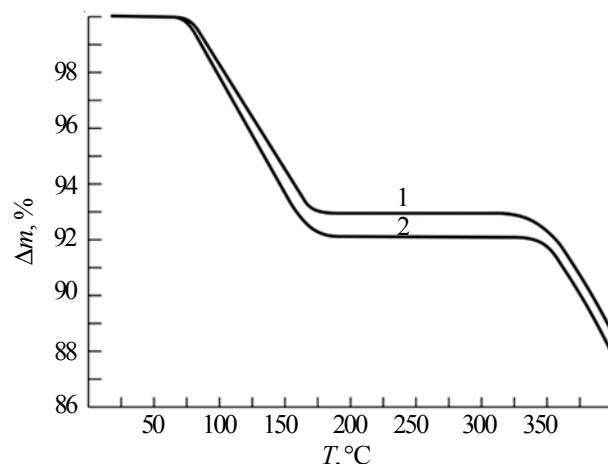


Рис. 1. Термогравіметричні криві вихідних прес-матеріалів фенілону С1 (1) і фенілону С2 (2)

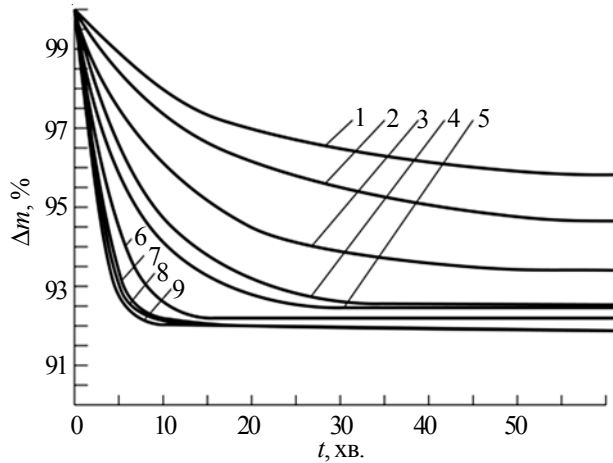


Рис. 2. Залежності втрати ваги брикетованого прес-матеріалу фенілону С1 від часу сушіння за температури: 70 (1); 90 (2); 110 (3); 130 (4); 150 (5); 170 (6); 190 (7); 210 (8) і 230 °С (9)

межею інтервалу температур сушіння фенілону є температура 70 °С, за якої починається втрата ваги полімеру за рахунок видалення з нього вологи та легколетких компонентів. За верхню межу інтервалу приймаємо 270 °С. Це температура склування фенілону [9], за якої матеріал брикетів буде переходити із склоподібного у високоеластичний стан і внаслідок цього брикет буде деформуватися та втрачати свою вихідну форму.

Для встановлення оптимальної температури та часу сушіння брикетів провели їх ізотермічний термогравіметричний аналіз, результати якого наведені на рис. 2.

Відповідно до результатів досліджень встановили, що за допомогою сушіння (за атмосферного тиску) в інтервалі температур від 70 до 170 °С видалення вологи та легколетких компонентів із брикетів здійснюється не в повній мірі, що є негативним фактором для подальшої переробки полімеру. Повне їх видалення можна провести за більших температур, верхню межею яких

є 230 °С. Проводити видалення вологи та легколетких компонентів за температури, вище зазначеної, економічно недоцільно внаслідок затрати великої кількості енергії. В результаті досліджень встановили, що оптимальним інтервалом температур сушіння брикетів ароматичних поліамідів є 190–230 °С. Причому залежно від вибраної температури відрізняється і тривалість сушіння. Так, для видалення вологи та легколетких компонентів із брикетів за температури 190 °С необхідно витратити 15 хв., а за температури 230 °С – 10 хв. Вибір оптимальної температури, а, відповідно, і часу сушіння брикетів зумовлений технологічними можливостями виробництва та економічною доцільністю проведення операції.

Слід відмітити, що час, необхідний для видалення вологи та легколетких компонентів із брикетів, залежно від їх форми буде відрізнятися. Це пов'язано із необхідністю досягнення повного їх прогріву по всьому об'єму до вибраної температури. Час прогріву брикетів визначається відповідно до їх температуропровідності за методикою [9] і складає для брикету із фенілону С1 з товщиною (для плоского) та діаметром (для циліндричного) 6–50 мм від 1,8 до 80 хв.

Висушені брикети фенілону С1 і С2 завантажують у прес-форму, попередньо нагріту до температури, що на 10–15 °С перевищує температуру сушіння. Це пов'язано з тим, що висушені брикети не повинні охолоджуватися нижче температури сушіння, щоб унеможливити поглинання вологи при їх переробці.

Основний етап.

Після проведення підготовчого етапу здійснюється операція пресування. Брикет у прес-формі підігривається до температури переробки полімеру зі швидкістю 5 °С/хв., що зумовлено необхідністю його прогрівання по всьому об'єму рівномірно та одночасно із підвищенням температури.

Температури переробки для ароматичних поліамідів фенілону С1 та С2 повинні бути більшими, ніж

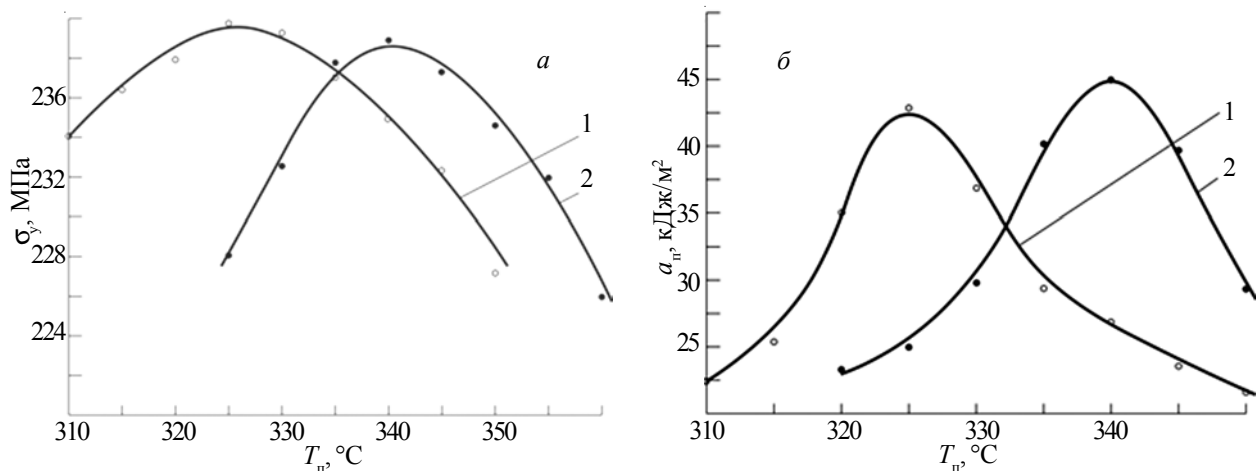


Рис. 3. Залежності напруження при межі текучості при стисканні (а) та ударної в'язкості (б) від температури переробки ароматичних поліамідів: 1 – фенілон С1; 2 – фенілон С2

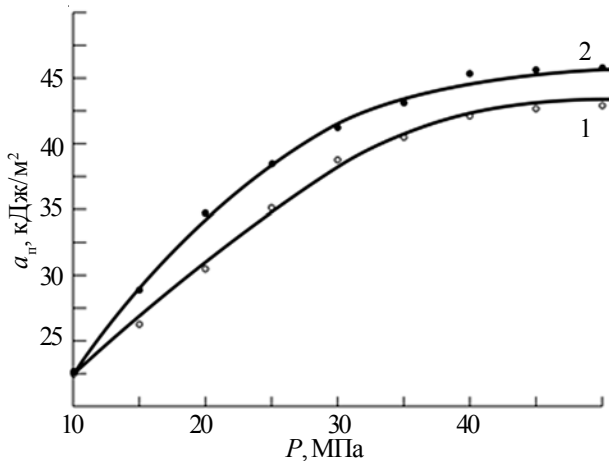


Рис. 4. Залежність ударної в'язкості від формуючого тиску при пресуванні полімерів: 1 – феноліон С1; 2 – феноліон С2

температури їх склування, і меншими, ніж температури початку активної деструкції. Виходячи із термогравіметричних досліджень (рис. 1) для феноліону С1 ця температура становить 340, а для С2 – 350 °С. Визначення температури переробки ароматичних поліамідів проводили шляхом вивчення її впливу на фізико-механічні властивості отриманих виробів. За оптимальну температуру приймали ту, за якої отримані вироби мають найвищий рівень властивостей. Результати досліджень наведені на рис. 3.

Отримані залежності мають подібний характер з явно вираженими екстремумами в області температур переробки 323–327 °С для феноліону С1 і 337–342 °С для феноліону С2. За цих температур спостерігаються максимальний рівень показників напруження при межі текучості при стисканні (до 240 МПа) та ударної в'язкості (до 45 кДж/м²) готових виробів. Тобто, ці температури і є найбільш доцільними для переробки феноліону С1 і С2.

Однією з основних характеристик при переробці полімерів методом компресійного пресування є формуючий тиск, який необхідно створювати для отримання суцільних виробів. Для встановлення оптимальних його значень проведені дослідження впливу формуючого тиску на ударну в'язкість отриманих виробів. З даних, наведених на рис. 4, видно, що збільшення формуючого тиску при пресуванні приводить до підвищення показників ударної в'язкості виробів з феноліону С1 і С2. Причому інтенсивне зростання цього параметра відбувається за тиску до 40 МПа і досягає 42,5 та 44,5 МПа для феноліону С1 і С2 відповідно. Подальше зростання тиску до 60 МПа істотно не впливає на

фізико-механічні властивості полімерів. Тому, виходячи з економічної доцільності, оптимальним формуючим тиском при переробці феноліону С1 і С2 у виробі є 40 МПа.

Час витримування полімерів під тиском визначається необхідністю їх повного прогріву по всьому об'єму до температури переробки та часом, необхідним для заповнення формуючої порожнини. Виходячи із закономірностей [9], він залежить від виду та розмірів виробів і становить 30–60 с на 1 мм готового виробу.

Після витримування під тиском відбувається охолодження виробів до температури, нижче 270 °С (температура склування феноліону). Швидкість охолодження не повинна бути більшою ніж 20 °С/хв., в іншому випадку це може призвести до виникнення значних внутрішніх напружень у готових виробах, які, у свою чергу, негативно впливають на фізико-механічні властивості. В окремих випадках, з метою зменшення такого впливу, вироби з ароматичних поліамідів термообробляють у повітряному чи рідинному середовищі [11].

Заключний етап.

Після проведення основного етапу переробки прес-порошків феноліону С1 і С2 у виробі чи заготовці необхідно провести заключний етап, пов'язаний із їх обробкою для надання визначеного зовнішнього вигляду.

У більшості випадків вироби з феноліону необхідно механічно обробляти для зняття облою чи, при отриманні заготовки, надання їй необхідної форми. Основними інструментами для таких операцій є різці, свердла, зенкери та ін. У роботі [12] встановлені оптимальні режими різання при обробці заготовок із феноліону, які дають змогу найбільш швидко та ефективно проводити механічну обробку отриманих виробів з ароматичних поліамідів.

Висновки.

В результаті проведених досліджень встановлено оптимальні значення технологічних параметрів переробки прес-матеріалів феноліону С1 і С2 та визначено їх вплив на якість і рівень властивостей отриманих виробів. Встановлено, що оптимальний тиск при формуванні брикетів із прес-матеріалів феноліону С1 і С2 лежить у межах 120 МПа. Визначено оптимальні температури сушіння брикетів (190–230 °С) і відповідний час, необхідний для видалення з них вологи та легколетких компонентів. Встановлено оптимальні температури при переробці ароматичних поліамідів, які становлять 323–327 °С для феноліону С1 і 337–342 °С для феноліону С2. Знайдено оптимальний тиск при формуванні виробів з феноліону С1 і С2, який становить 40 МПа.

Література

1. Dzhur Ye.O., Kuchma L.D., Man'ko T.A., *et dr.* Polimerni kompozytsiyni materialy v raketno-kosmichniiy tekhnitsi. K.: Vyshcha osvita, 2003: 399.

2. Solntsev Yu.P., Pryahin E.I., Piraynen V.Yu. Spetsialnyie materialy v mashinostroenii. SPb: HIMIZDAT, 2004: 640.
3. Burya, A.I., Chigvintseva O.P. Primenenie polimernyih

- materialov i kompozitov na ih osnove v avtomobilestroenii. Dnepropetrovsk: Iz-vo "Fedorchenko A.A.", 2010: 236.
4. Myshkin N.K., Pesetskii S.S., Grigoriev A.Ya.: VIII International scientific conference "BALTRIB 2015", Litva, Kaunas 2015: 152.
5. Mihaylin Yu.A. Termoustoychivyye polimery i polimernyye materialy. SPb.: Professiya, 2006: 627.
6. Suberlyak O.V., Bashtannyk P.I. Tekhnolohiya pererobky polimernykh ta kompozytsiynykh materialiv. L'viv: Rastr-7, 2007: 376.
7. Osnovy tehnologii pererobki plastmass: uchebnik dlya vuzov. Pod. red. V.N. Kulezneva, V.K. Guseva. M.: Himiya, 2004: 600.
8. Tehnika pererobki plastmass: uchebnik. Pod. red. N.I. Basova, V. Broya. Sovmestnoe izdanie SSSR i GDR (Iz-vo "Deytcher Verlag Fyur Grundstoffindustri", g. Leyptsig). M.: Himiya, 1985: 528.
9. Sokolov L.B., Gerasimov V.D., Savinov V.M., Belyakov V.K. Termostoykie aromatische poliamidy. M.: Himiya, 1975: 256.
10. Sytar V.I., Savchenko M.O., Kabat O.S., Melnikov B.I. Razrabotka metodiki polucheniya polimernogo kompozitsionnogo materala fenilona, napolnennogo nanodispersnyim napolnitelem. Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. 2007, no. 3: 108–113.
11. Sytar V.I., Lobodenko A.V., Kabat O.S., Dudka A.M. Vplyv termichnoy obrobky na fizyko-mekhanichni vlastyivosti kompozytsiynoho fenilonu S2. Voprosy khymyy u khymicheskoy tekhnolohyy. 2011, no. 2: 60–62.
12. Kabat O.S., Chuprina A.L., Sytar V.I., Anisimov V.V. Optimizatsiya rezhimov rezanya pri mehanicheskoy obrabotke aromatischekogo poliamida fenilonu S2. Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. 2011, no. 5: 201–204.

Надійшла до редакції 5 жовтня 2017 р.

Определение оптимальных технологических параметров при переработке пресс-порошков ароматических полиамидов в изделия

О.С. Кабат, В.И. Сытар, К.М. Сухой

Государственное высшее учебное заведение "Украинский государственный химико-технологический университет"

8, пр. Гагарина, Днепр, 49005, Украина, e-mail: Amber_UDHTU@i.ua

Найдены оптимальные значения технологических параметров переработки пресс-материалов фенилона C1, C2 и изучено их влияние на качество и уровень свойств полученных изделий. Установлено, что давление в прессе при получении сплошных прочных брикетов из пресс-материалов должно находиться в области 120 МПа. При помощи изотермического термогравиметрического анализа определены интервал температур (190–230 °С) и время выдержки при сушке брикетов. Установлено, что время сушки зависит не только от материала брикета, а и от его геометрической формы и размеров. Определены оптимальные температуры переработки для фенилона C1 (323–327 °С), фенилона C2 (337–342 °С) и формирующее давление (40 МПа), при которых физико-механические свойства изделий из пресс-материалов имеют максимальные значения.

Ключевые слова: пресс-материал, фенилон, брикет, переработка в изделие, физико-механические свойства.

Determination of optimal technological parameters by processing of press-powders of aromatic polyamides in products

O.S. Kabat, V.I. Sytar, K.M. Sukhyu

Ukrainian state university of chemical technologies

8, Gagarina ave., Dnipro-City, 49005, Ukraine, e-mail: Amber_UDHTU@i.ua

Optimal technological parameters by processing of press-powders of phenilon C1 and C2 in products were developed. Influences of this parameter on rate of property of obtained products were studied. Pressures in press tool in process of obtaining solid briquette were determined. The drying temperature and persistence time were determined by the isothermal thermogravimetric analysis. It had been determined that persistence time depend on material, shape and dimensions of briquette. Optimal processing temperatures and formation pressures of phenilon C1 and C2 were determined by the investigation of their physical-mechanical properties.

Keywords: molding powder, phenilon C1 and C2, preform, processing in products, physical-mechanical properties.