

Влияние технологического режима литья под давлением на свойства нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и природных минералов

Influence of the technological mode of injection molding on the properties of nanocomposites based on linear low density polyethylene and natural minerals

Н.Т. КАХРАМАНОВ¹, И.В. БАЙРАМОВА¹, В.С. ОСИПЧИК², А.Д. ГУЛИЕВ¹

N.T. KAKHRAMANOV¹, I.V. BAYRAMOVA¹, V.S. OSIPCHIK², A.D. GULIYEV¹

¹ Институт Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана

² РХТУ им. Д.И. Менделеева

¹ Institute of Polymer Materials of the National Academy of Sciences of Azerbaijan

² D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

najaf1946@rambler.ru

Приводятся результаты исследования влияния температуры и давления литья под давлением на свойства и объемную усадку нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и природных минеральных наполнителей. В качестве исходного сырья использовали сополимер этилена с бутиленом, сополимер этилена с гексеном, а также такие природные минералы Азербайджана, как везувиан и клиноптилолит.

Ключевые слова: сополимер этилена с бутиленом, сополимер этилена с гексеном, везувиан, клиноптилолит, природный минерал, технологический режим

The results of the study of the influence of temperature and pressure of injection molding on the properties and volume shrinkage of nanocomposites based on linear low-density polyethylene and natural mineral fillers are presented. A copolymer of ethylene with butylene, a copolymer of ethylene with hexene, and such natural Azerbaijan minerals as vesuvianite and clinoptilolite were used as raw materials.

Keywords: copolymer ethylene with butylenes, copolymer ethylene with hexane, vesuvianite, clinoptilolite, native mineral, technological rate

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-48-51

В процессе совершенствования техники и технологии промышленного производства в авиации, судостроении, машиностроении, электронной технике и т.д. все острее встают проблемы получения качественных конструкционных полимерных материалов, способных работать в жестких экстремальных условиях эксплуатации. Одним из перспективных направлений модификации структуры и свойств полимеров является введение минеральных наполнителей, в результате которого представляется возможным не только добиться снижения себестоимости композитов, но и добиться существенного улучшения их прочностных показателей. Проблема приобретает еще большую актуальность, когда в качестве наполнителя используются наноразмерные частицы [1–3].

Как показали результаты проводимых исследований, при разработке новых типов композитных полимерных материалов чрезвычайно важным является осуществление правильного выбора технологического режима их переработки в различные виды изделий технического назначения. В данном случае речь идет о подборе технологического режима литья под давлением нанокompозитов. Необходимо отметить, что технологии переработки нанокompозитов в литературе уделено весьма недостаточное внимание, хотя именно правильный выбор режима литья в немалой степени способствует улучшению качественных характеристик пластмассовых изделий [4, 5].

В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния технологического режима переработки композитных материалов на их основные физико-механические свойства.

Экспериментальная часть

В качестве линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) использовали сополимер этилена с бутиленом (СЭБ) и сополимер этилена с гексеном (СЭГ).

СЭГ марки PE6438R характеризуется следующими свойствами: плотность 0,932 г/см³, разрушающее напряжение 37,4 МПа, относительное удлинение 810%, модуль упругости при изгибе 712 МПа, температура плавления 127°C, теплостойкость по Вика 115°C, показатель текучести расплава (ПТР) 5,12 г/10 мин., степень кристалличности 75%.

СЭБ представляет собой сополимер этилена с бутиленом и обладает следующими свойствами: разрушающее напряжение 25,5 МПа, относительное удлинение 400%, ПТР 5,6 г/10 мин.

Клиноптилолит (КТЛ) Агдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого (Na₂K₂)OAl₂O₃·10SiO₂·8H₂O, а вероятная кристаллическая – Ca_{4,5}Al₉SiO₂₄O₇₂. Мелкодисперсный клиноптилолит был представлен Институтом геологии и геофизики НАН Азербайджана.

Везувиан (ВЗ) – природный минерал желто-зеленого цвета, силикат кальция и алюминия сложного состава со структурой островного типа из группы везувиана. Кристаллы везувиана часто имеют столбчатую, призматическую или пирамидальную форму. Крупные кристаллы обычно находят в известковых скалах. В данном случае в качестве природного минерального наполнителя используется везувиан Кедобекского месторождения Азербайджана следующего состава: Ca₁₀(Mg, Fe)₂Al₄[SiO₄]₅[Si₂O₇]₂(OH)₄.

Наночастицы КТЛ и ВЗ получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора 30000 об/мин.

Размер наночастиц композитов, который изменялся в интервале 70–110 нм, определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz.

Для проведения исследований по оценке физико-механических свойств полимерных композитов образцы композитов отливали на литьевой машине марки ДЕ3132.250Ц1. Эта литьевая машина отличается тем, что в ее материальном цилиндре имеется шнек чер-

вячного типа с предварительной пластикацией, который вращается в обе стороны и одновременно может перемещаться в прямом и обратном направлении.

Такая конструкция литьевой машины позволяла производить не только тщательное термомеханическое перемешивание полимерных композитов, но и одновременно проводить в ней механо-химическую модификацию. Регулируя температуру материального цилиндра, давление впрыска и температуру пресс-формы, представлялось возможным в определенной степени изменять физико-механические свойства и технологические характеристики наполненных полимерных композитов.

Следует также отметить, что эта конструкция литьевой машины позволяет готовить композитный материал с небольшой массой в пределах 200–300 г, которая была достаточной для проведения лабораторных испытаний по оценке их физико-механических свойств.

Испытание разрушающего напряжения, относительного удлинения нанокompозитов определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80. Результаты испытания обработаны статистически по ГОСТ 14359-69. Для определения каждого из прочностных показателей испытывалось по 5 образцов.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на реометре CEAST MF50 (INSTRON) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг.

Результаты и их обсуждение

Перед тем как приступить к исследованию технологических особенностей переработки нанокompозитов на основе СЭБ + ВЗ, СЭБ + КТЛ и СЭГ + ВЗ и СЭГ + КТЛ, считали полезным предварительно рассмотреть закономерность изменения свойств исследуемых образцов в зависимости от концентрации наполнителя. На рис. 1 на примере нанокompозитов СЭБ + КТЛ и СЭГ + КТЛ приводится зависимость разрушающего напряжения (σ_p) и относительного удлинения (ϵ) от концентрации наполнителя. Сопоставляя кривые на этом рисунке, можно установить, что с увеличением концентрации КТЛ в составе сополимеров наблюдается снижение разрушающего напряжения с максимумом при его 5,0% масс. содержании. Установлено также, что с ростом концентрации КТЛ относительное удлинение композитов рассматриваемых сополимеров снижается до 20–25%. Из сопоставительного анализа кривых на этом рисунке можно заметить, что максимальное значение разрушающего напряжения зафиксировано при 5,0% масс. содержании КТЛ в композитах, у которых относительное удлинение составляло 440–450%.

При оценке влияния технологического режима на свойства нанокompозитов в качестве объекта исследования использовали СЭБ + 5,0% масс. КТЛ, СЭГ + 5,0% масс. КТЛ, СЭБ + 5,0% масс. ВЗ и СЭГ + 5,0% масс. ВЗ, результаты исследования которых сведены в таблицы 1–4. В этих таблицах приводится влияние температурного режима литья на свойства в диапазоне 130–200°C. Давление литья регулируется в пределах 50–150 МПа.

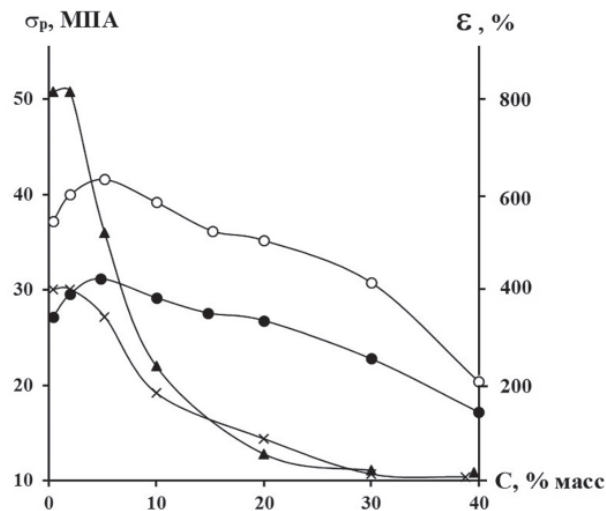


Рис. 1. Влияние концентрации КТЛ на разрушающее напряжение (○, ●) и относительное удлинение (×, ▲) нанокompозитов на основе СЭБ (○, ×) и СЭГ (●, ▲).

Как видно из таблицы 1, по мере увеличения температуры материального цилиндра по зонам наблюдается незначительное возрастание разрушающего напряжения и предела прочности на изгиб. С повышением давления литья эффект усиления нанокompозитов заметно повышается. Интерпретируется это обстоятельство тем, что с увеличением давления литья и температуры образец в максимальной степени уплотняется в прессформе, последствием чего является улучшение прочности и усадки нанокompозитов. Достаточно отметить, что после заполнения прессформы в результате притока новой порции полимерного материала происходит увеличение давления и плотности. В результате этой подпитки материал в прессформе прогревается. Увеличение давления литья за счет ввода новых порций материала намного превосходит понижение давления, которое имеет место в процессе отверждения изделия в

Таблица 1. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭБ + 5% масс. ВЗ.

Температура по зонам, T, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
140–150–160–170	50	30,3	1407	0,56
140–150–170–180		30,5	1425	0,56
140–150–180–190		31,0	1436	0,55
140–160–190–200		31,0	1445	0,52
140–150–160–170	100	30,7	1425	0,32
140–150–170–180		30,7	1438	0,32
140–150–180–190		31,4	1503	0,30
140–160–190–200		31,6	1510	0,27
140–150–160–170	150	31,0	1433	0,17
140–150–170–180		31,5	1440	0,17
140–150–180–190		32,2	1489	0,11
140–160–190–200		32,2	1517	0,11

Таблица 2. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭБ + 5% масс. КТЛ.

Температура по зонам, T, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
140–150–160–170	50	31,8	1478	0,45
140–150–170–180		31,8	1535	0,45
140–150–180–190		32,3	1544	0,45
140–160–190–200		32,4	1578	0,40
140–150–160–170	100	32,3	1502	0,32
140–150–170–180		32,8	1536	0,32
140–150–180–190		33,3	1549	0,32
140–160–190–200		33,3	1562	0,28
140–150–160–170	150	32,5	1504	0,14
140–150–170–180		32,9	1539	0,14
140–150–180–190		33,8	1553	0,08
140–160–190–200		34,0	1555	0,08

прессформе [6, 7]. При этом преимущество шнековых цилиндров в литьевых машинах заключается в том, что при транспортировке композитов от бункера к соплу материал интенсивно перемешивается, расплавляется и равномерно прогревается по всему объему до заданной температуры перед впрыском в прессформу. В процессе перемещения вдоль витков шнека в зоне пластикации нерасплавившиеся гранулы полимера смешиваются с расплавом и вовлекаются в винтовое движение. Размягчение материала сопровождается его уплотнением в межвитковом пространстве, далее следует зона сжатия, состоящая, как правило, из 1–3 витков. Именно здесь формируется давление литья в пресс-форме. После зоны сжатия материал в вязко-текучем состоянии поступает в сравнительно узкие каналы зоны дозирования, где происходит дальнейшее интенсивное перемещение нанокompозитных материалов.

В исследуемом температурном режиме и давлении литья объемная усадка снижается от 0,56 до 0,11%, т.е. в 5,1 раза. При более высоких температурных режимах литья наблюдался обратный поток, что сказывалось на увеличении энергозатрат и уменьшении производительности оборудования, при этом эффект дальнейшего улучшения свойств не наблюдался. При более низких температурных режимах литья возникала опасность недолива образца пресс-формы, что является абсолютно недопустимым. Таким образом, во взятом технологическом режиме литья сравнительно высокая температура и давление способствовали улучшению свойств нанокompозитов – увеличению разрушающего напряжения и предела прочности на изгиб и уменьшению усадки.

В таблице 2 приводится влияние технологического режима литья на свойства нанокompозитов на основе СЭБ + 5,0% масс. КТЛ. Анализируя экспериментальные данные, представленные в этой таблице, можно установить, что и в данном случае с увеличением температурного режима по зонам в пределах 140–200°C и давления литья в интервале 50–150 МПа наблюдается общая тенденция к увеличению прочностных характеристик нанокompозитов. Кроме того, показаны результаты исследования объемной усадки нанокompозитов, где и в данном случае подтверждается сам факт уменьшения величины этого показателя по мере увеличения температуры материального цилиндра и давления литья. Объемная усадка в рассматриваемом интервале температуры и давления литья изменяется от 0,45 до 0,08%, т.е. в 5,6 раза. Из сопоставительного анализа данных, приведенных в таблицах 1 и 2, можно заметить, что нанокompозиты СЭБ, содержащие КТЛ, характеризуются относительно более высокими прочностными свойствами, чем образцы с везувианом.

Если в таблицах 1 и 2 рассматривались свойства нанокompозитов на основе СЭБ, то в таблицах 3 и 4 основное внимание акцентируется на образцах, полученных на основе СЭГ. Поскольку температура плавления СЭГ ниже, чем у СЭБ, то естественно, что это обстоятельство отразится на некотором понижении температурного режима литья под давлением. В таблице 3 приводятся результаты экспериментальных исследований по влиянию технологических параметров литья под давлением на прочностные свойства и объемную усадку. Характерной особенностью нанокompозитов на основе СЭГ + 5% масс. везувиан заключается в том, что их объемная усадка в широком диапазоне температур и давления литья имеет самые низкие значения в пределах 0,04–0,26%. Из сопоставительного анализа данных можно установить, что образцы на основе СЭГ обладают более высокими значениями прочностных характеристик.

На основании данных, приведенных в таблицах 1–4, были выбраны оптимальные технологические режимы переработки. Так, например, для образцов на основе СЭБ + 5% масс. КТЛ и СЭБ + 5% масс. ВЗ температурный режим в материальном цилиндре по зонам 140–160–190–200°C и давление литья – 150 МПа. Для образцов на основе СЭГ + 5% масс. ВЗ и СЭГ + 5% масс. КТЛ температурный режим в материальном цилиндре по зонам 140–160–180–190 и давление литья 150 МПа.

Сопоставляя полученные экспериментальные данные, можно утверждать, что тип природного минерала практически не влияет на технологический режим литья. Поэтому в данной работе дальнейшие исследования были проведены на примере следующих композитов: СЭБ + 5% масс. КТЛ и СЭГ + 5% масс. КТЛ.

При выборе технологического режима литья под давлением существенное внимание уделяется правильному подбору температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением. Варьирование технологического режима охлаждения пресс-формы оказывает заметное влияние, которое, как будет показано ниже, определенным образом будет сказываться на изменении свойств композиционных материалов.

Следует отметить, что скорость охлаждения изделия в процессе отливки зависит от температуры впрыскиваемого расплава и пресс-формы. Чем выше температура расплава и ниже температура пресс-формы, тем больше перепад температуры и, соответственно, выше скорость охлаждения (кристаллизации). И наоборот, чем ниже температура расплава и выше температура пресс-формы, тем меньше скорость охлаждения (кристаллизации) изделия. Высокая скорость кристаллизации способствует формированию в поверх-

Таблица 3. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭГ+5% масс. ВЗ.

Температура по зонам, Т, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
130–140–150–160	50	40,3	1495	0,26
130–140–160–170		40,5	1495	0,26
140–150–170–180		41,0	1516	0,25
140–160–180–190		41,0	1525	0,22
130–140–150–160	100	40,7	1527	0,12
130–140–160–170		40,7	1588	0,12
140–150–170–180		41,4	1593	0,07
140–160–180–190		41,6	1630	0,07
130–140–150–160	150	41,0	1628	0,07
130–140–160–170		41,5	1628	0,05
140–150–170–180		42,2	1631	0,04
140–160–180–190		42,2	1631	0,04

Таблица 4. Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭГ + 5% масс. КТЛ.

Температура по зонам, Т, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
130–140–150–160	50	40,8	1478	0,25
130–140–160–170		40,8	1595	0,25
140–150–170–180		40,3	1594	0,25
140–160–180–190		40,4	1598	0,20
130–140–150–160	100	40,3	1622	0,22
130–140–160–170		41,8	1636	0,22
140–150–170–180		41,8	1649	0,22
140–160–180–190		42,3	1662	0,18
130–140–150–160	150	42,5	1604	0,11
130–140–160–170		42,9	1639	0,11
140–150–170–180		43,8	1653	0,05
140–160–180–190		44,0	1655	0,05

Таблица 5. Влияние температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нанокompозитов на основе СЭБ + 5% масс. КТЛ и СЭГ + 5% масс. КТЛ, полученных при выбранных оптимальных условиях переработки.

Состав нанокompозита, % масс.	Температура прессформы, T, °C	Время выдержки под давлением, сек.	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Усадка, %
СЭБ + 5% масс. КТЛ	25	5,0	32,2	250	0,14
	50		32,8	250	0,14
	70		33,1	220	0,14
	25	10	32,7	250	0,11
	50		33,0	250	0,11
	70		33,6	235	0,11
	25	20	33,0	250	0,08
	50		33,8	235	0,08
	70		33,8	230	0,08
СЭГ + 5% масс. КТЛ	25	5,0	42,9	155	0,11
	50		42,9	135	0,11
	70		43,1	140	0,10
	25	10	43,0	135	0,06
	50		43,5	150	0,06
	70		44,0	155	0,0
	25	20	43,4	155	0,06
	50		44,0	150	0,05
	70		44,0	135	0,05

ностном слое изделия сравнительно аморфизированной структуры в кристаллическом полимере. И по мере удаления от поверхности вглубь изделия по толщине скорость кристаллизации становится ниже, что приводит к увеличению кристалличности [8–10].

В таблице 5 представлены результаты исследования влияния температуры пресс-формы и времени выдержки под давлением на физико-механические и технологические свойства рассматриваемых нанокompозитов. Анализируя данные, представленные в этой таблице, можно заметить, что с увеличением температуры пресс-формы и времени выдержки изделия под давлением наблюдается общая тенденция к возрастанию разрушающего напряжения. Следует при этом подчеркнуть, что при времени выдержки под давлением свыше 10 секунд свойства практически не претерпевают каких-либо ощутимых изменений. Полученные данные позволяют утверждать, что, повышая температуру пресс-формы до 70°C при температуре впрыскиваемого расплава 190°C, соблюдаются условия, при которых расплав охлаждается со сравнительно меньшей скоростью. Перепад температуры в этом случае составляет 120°C. При температуре пресс-формы 25°C перепад температуры возрастает до 165°C, способствуя тем самым аморфизации поверхностного (пристенного) слоя образца. Это обстоятельство, согласно данным таблицы 5, приводит к незначительному снижению прочности композитов. Из полученных данных следует, что оптимальным технологическим режимом для рассматриваемых композитных материалов является температура пресс-формы 70°C и время выдержки под давлением 10 секунд. Становится очевидным, что основное различие в технологии литья нанокompозитов СЭБ + наполнитель и СЭГ + наполнитель проявляется в температурном режиме материального цилиндра.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно прийти к выводу о том, что физико-механические свойства композитных материалов на основе ЛПЭНП и природных минералов существенно образом зависят от технологического режима литья под давлением. Тип природного минерала (везувиан и клиноптилолит) не оказывает влияния на режим переработки нанокompозитов на основе СЭБ или СЭГ. Оптимальным технологическим режимом переработки СЭБ + 5% масс. КТЛ и СЭБ + 5% масс. ВЗ является температурный режим материального цилиндра 140–160–190–200°C, давление литья 150 МПа, температура прессформы 70°C и время выдержки 10 секунд. Оптимальным технологическим режимом литья нанокompозитов СЭГ + 5% масс. ВЗ и СЭГ + 5% масс. КТЛ является 140–160–180–190°C давление литья 150 МПа, температура пресс-формы 70°C и время выдержки 10 секунд.

Литература

1. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера. // Пластические массы, 2017, №9–10, с. 12–16.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки композиционных материалов дисперсной структуры. // Пластические массы, 2005, №1, с. 11–16.
3. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. и др. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. // Пластические массы, 2010, №10, с. 32–37.
4. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. Баку: Элм, 2013, 152 с.
5. Kakhramanov N.T., Guseinova Z.N., Osipchik V.S. The Influence of the Technological Parameters of Injection Molding on the Physico-mechanical Properties of Dynamic Elastoplastic Based on Polyolefins. // Polymer Science, Series D, 2019, Vol. 12, No. 3, pp. 317–321.
6. Кахраманов Н.Т. Научные основы механо-химического синтеза полимерных композиционных материалов. / Сб. научных трудов Института Полимерных Материалов Национальной АН Азербайджана, 2014, с. 108–115.
7. Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Мамедли У.М., Исмаилзаде А.Д., Осипчик В.С. Свойства нанокompозитов на основе везувиана и сополимеров этилена с гексеном. // Пластические массы, 2019, №5–6, с. 36–39.
8. Казаков Ю.М., Волков А.М., Рыжикова И.Г., Бауман Н.А., Вольфсон С.И. Бинарные смеси этилен-α-олефиновых эластомеров для улучшения баланса ударо- и деформационно-прочностных характеристик композиций полипропилена, получаемых в процессе реакционной экструзии. // Пластические массы, 2016, №9–10, с. 3–6.
9. Казанчан А.Э., Осипчик В.С., Чалая Н.М., Кикель В.А. Модифицирование свойств химически сшитого полиэтилена термоэластопластами. // Пластические массы, 2012, №1, с. 3–7.
10. Кахраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Мамедов Б.А., Песецкий С.С., Мамедли У.М., Гейдарова Г.Д. Физико-механические свойства модифицированных полиматричных полимерных композиций. // Пластические массы, 2017, №1–2, с. 12–15.