

Применение вспученного перлитового песка для производства термоэластопластов строительного назначения.

Д.И. Монастырский, Д.И. Бережная, А.А. Севостьянова, Д.Н. Кузнецов,

А.Н. Васильев

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск.

Аннотация: В данной работе проведены исследования по разработке методов производства термоэластопластов строительного назначения на основе стирол-бутадиен-стирольного каучука, наполненного вспученным перлитом, изучены эксплуатационные характеристики данных материалов. Рассмотрены различные методы по модификации термоэластопластов, режимам их переработке и методами управления их свойствами.

Ключевые слова: термоэластопласты, вспученный перлит, методы производства, характеристики материалов, плотность, физико-механические свойства.

Введение

В настоящее время все большее широкое применение в строительстве начинают приобретать резиновые уплотнители на основе термоэластопластов (ТЭП), которые превосходят по многим параметрам широко применяемые в качестве материалов для производства эластомеров пластифицированные поливинилхлориды (ПВХ) [1].

Обычно ТЭП получают введением жесткого термопластичного полимера, например полиэтилена или полипропилена, способного, развивая в структуре материала большие эластические деформации с эластомером и пластификатором. Широко применяются в качестве эластомеров бутадиен-стирольные каучуки. Их содержание в составе материала может варьироваться от 20 до 70 %. Благодаря этому можно в широких пределах варьировать такими параметрами как твердость и эластичность, показатель текучести расплава, относительное удлинение и прочность на разрыв. При этом с повышением содержания жесткого полимера твердость и прочность будут возрастать, а эластичность снижаться [2-5].

Своими прочностными характеристиками ТЭП существенно уступает классическим резинам. Основным преимуществом ТЭП является простота

переработки и значительно меньшая стоимость. Поэтому ТЭП нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и быту [6, 7].

Одним из способов повышения прочности и уменьшение остаточного удлинения ТЭП после растяжения является вулканизация фазы эластомера [8]. При проведении такой модификации возникает ряд проблем, одна из них — это низкие концентрации эластомеров, не превышающие порог перехода его пластичной фазы в непрерывную. Когда концентрация эластомера достигает данного предела образуется матричная структура и ТЭП смесь теряет свою способность к течению.

Авторами работы [9] предложено получать смесевые ТЭП, с завулканизированной эластомерной фазой, методом динамической вулканизации. Данный метод основан на том, что вулканизацию проводят в смесителе при постоянном перемешивании. В ходе вулканизации данным методом вязкость эластомерной фазы быстро нарастает, что не позволяет ей образовывать непрерывную фазу даже при высоком ее содержании. Приготовленные этим способом ТЭП получили название «динамические термоэластопласты».

Динамические термоэластопласты значительно превосходят обычные смесевые ТЭП по прочности и способности восстанавливать свои размеры после деформирования, но и их свойства пока существенно отличаются от классических резин [10].

В технологии строительных материалов широко используются вспученный перлит и другие вулканические и горные породы [11, 12]. Применение вспученного перлита имеет большой потенциал в качестве наполнителя для композиционных полимерных материалов в частности для ТЭП его структура отличается от других пористых наполнителей. Сочетание всех этих свойств, вспученного перлитового песка, и низкая себестоимость открывает широкие перспективы его применения.

Применение ПВХ в качестве уплотнителей обрело ограниченное применение ввиду того, что ПВХ при пониженных температурах он теряет свои эластичные свойства. Использование ТЭП в качестве материалов для изготовления уплотнителей во многом позволяет избежать недостатков присущих материалам на основе ПВХ [13].

Целью данного исследования является разработка материалов, сочетающих высокие прочностные характеристики и сниженный удельный вес на основе вспученного перлитового песка для применения в строительных изделиях в качестве уплотнителей.

Материал и методы исследования

Для проведения работы применялся вспученный перлитовый песок. Параванского месторождения (Грузия), химический состав которого приведены в таблице 1.

Таблица 1 Химический состав перлитового песка

	Компонент										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Lgnition on Loss
Содержание %	73,0-76,0	12,9-13,2	0,5-1,0	0,13	0,08	0,69	0,23	4,19	3,15	0,03	3,7-3,77

В качестве термоэластопласта в работе использовался бутадиен-стирольный каучук марки ДСТ Р30-00.

Определение плотности образцов проводилось по ГОСТу 2781-2013 «Резина и термоэластопласты». По методу А.

Определение упруго-прочностных свойств при растяжении проводили по методике, описанной в ГОСТ Р 54553—2011.

Приготовление смесей и получение материалов

Порядок приготовления композиций ТЭП на основе бутадиен-стирольных каучуков. В вертикальный лопастной смеситель, вращающийся со скоростью 30-40 об/мин., засыпается полиэтилен, бутадиен-стирольный каучук, мел, стабилизаторы и сажа. Увеличиваем скорость вращения мешалки до 100-150 об/мин., при этом за счет трения температура смеси возрастает до 60-70 °С, после этого в смесь добавляется масло. Время перемешивания смеси после вливания масла 10-15 минут. После этого полученная смесь сбрасывается в бункер откуда поступает на грануляцию. Полученная гранула используется для формования изделий на одношнековых экструдерах. Составы смеси композитов приведены в таблице 2

Таблица 2 Составы смеси для грануляции ТЭП

№ п/п	Компонент	Содержание кг.	
		Состав №1	Состав № 2
1.	Мел МТД-2	11,5 - 12,0	-
2.	Вспученный перлитовый песок	-	1,3 - 1,4
3.	Полиэтилен низкого давления марки 277 - 73	3,40 - 3,50	
4.	бутадиен-стирольный каучук марки ДСТ Р30-00	8,00 – 8,20	
5.	Стеариновая Кислота	0,10 - 0,15	
6.	Стеарат Zn	0,10 - 0,15	
7.	Антиоксидант	0,24 - 0,30	
8.	Техуглерод П245	0,30 - 0,35	
9.	Гидроксид алюминия (III)	0,24 - 0,30	
10.	Масло промышленное И20	8.00	

Грануляцию смеси проводили на двухшнековом экструдере с коническими шнеками, оснащённого 6 зонами нагрева и 1 зоной дегазации смеси, а также механизмом автоматической смены фильтра. Фильтра для грануляции содержит 12 радиально расположенных отверстий диаметром 4 мм. Режимы грануляции и изготовления изделия приведены в таблице 3.

Таблица 3 Режимы грануляции

№ п/п	Материал	Зона нагрева							Скорость вращения шнека об/мин
		1	2	3	4	5	6	Филье ра	
Грануляция									
1	Состав №1	165	170	175	180	185	185	180	12
2	Состав №2	175	180	185	190	195	195	190	12
Экструдирование изделий									
1	Состав №1	170	175	180	180	185	-	180	27
2	Состав №2	180	185	190	193	190	-	190	27

Используемый для приготовления композиции перлитовый песок имеет меньшую теплопроводность и больший объем, чем используемый в составе № 1 мел, поэтому для получения качественного расплава смеси были увеличены температуры по зонам нагрева.

На выходе из экструдера стренги охлаждались в ванне с проточной водой после чего поступали на измельчение. На выходе из дробилки получались гранулы длиной 3-8 мм.

Результаты исследования и их обсуждение

При переработке полимерных смесей их взаимное диспергирование происходит в основном по механизму ламинарного смешения. Благодаря развитой поверхности (рисунок 1) вспученный перлитовый песок отлично подходит для приготовления для приготовления на его основе полимерных композиционных материалов.

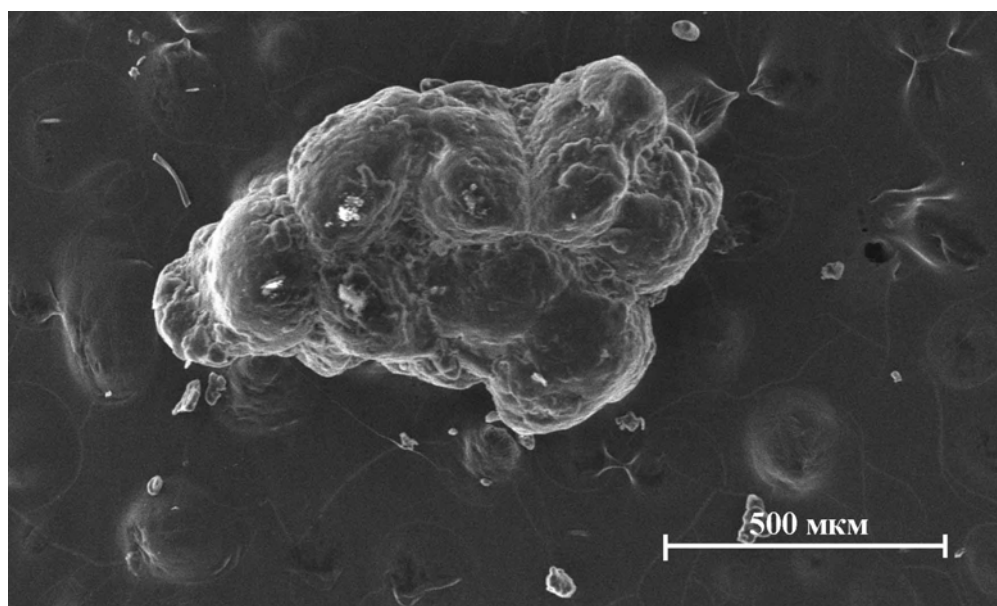


Рисунок 1 Частица вспученного перлитового песка

Размер и форма частиц дисперсной фазы в полимерных смесях оказывают сильное влияние на соотношение вязкостей полимеров. Минимальный размер частиц имеет место при равенстве вязкостей полимерных компонентов. Это обусловлено тем, что при низкой вязкости среды, а следовательно, и всей смеси, на дисперсную фазу действует низкое напряжение сдвига, и она подвергается слабому деформированию.

В работе было проведено исследование влияния вспученного перлитового песка на плотность получаемых композитов. Ввиду того что вспученный перлитовый песок имеет насыпную плотность в 10-20 раз меньшую чем мел. Данные по определению плотности образцов представлены на рисунке 2

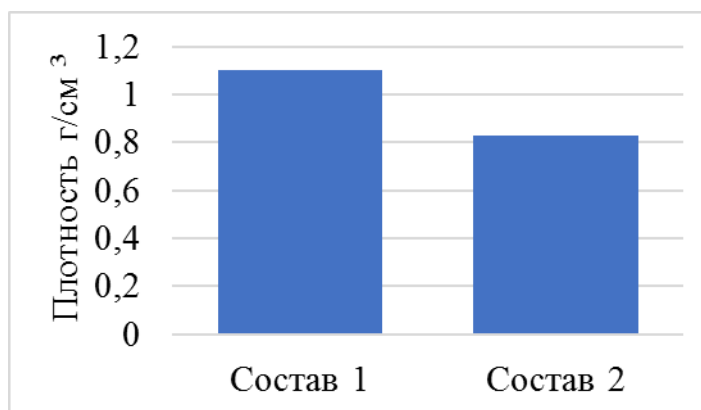


Рисунок 1 Плотность получаемых материалов.

Замена в композиционном материале мел марки МГД-2 на вспученный перлитовый песок значительно снижает плотность материала при этом большинство физико-механических свойств так же показывают положительную динамику.

Для изучения упруго прочностных свойств материала были изготовлены образцы в виде полос. Результаты испытаний представлены в

Таблица 4 Упруго прочностные свойства материала

№ состава	Предел прочности при растяжении, МПа	Удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение, %
1	1,17	1056	110
2	1,29	1420	160

таблице 4

Полученные данные показывают, что применение в качестве наполнителя вспученного перлитового песка позволяет повышает прочность и эластичность получаемых композиционных материалов.

Выводы

В результате исследования было выявлено влияния вспученного перлитового песка на эксплуатационные свойства уплотнителей. Замена в составе композиции мела на вспученный перлитовый песок снижает удельную плотность материала до 30%.

За счет снижения удельного веса полимерной композиции и уменьшению ее теплопроводности в процессе переработки подобраны оптимальные температурные режимы и параметры пластификации.

Литература

1. Никитина, Л. Л., Жуковская, Т. В., Галялутдинова, Р. М. (2012). Полимерные материалы в обуви с улучшенными эргономическими характеристиками. Вестник Казанского технологического университета, 15 (7), с.121-124.
 2. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесеые термоэластопласты со специальными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1 (30). с. 25-29 URL:cyberleninka.ru/article/n/smesevye-termoelastoplasty-so-spetsialnymi-svoystvami (дата обращения: 17.07.2019).
 3. Петрова Г. Н., Бейдер Э. Я., Перфилова Д. Н., Румянцева Т. В. Пожаробезопасные литевые термопласты и термоэластопласты // Труды ВИАМ. 2013. №11. с. 2 URL:cyberleninka.ru/article/n/pozharobezopasnye-litievye-termoplasty-i-termoelastoplasty (дата обращения: 17.07.2019).
 4. Aso, O., Eguiazábal, J. I., & Nazábal, J. (2007). The influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer. Composites Science and Technology, 67(13), pp. 2854–2863. doi:10.1016/j.compscitech.2007.01.021
 5. De Lucca Freitas, L. L., & Stadler, R. (1987). Thermoplastic elastomers by hydrogen bonding. 3. Interrelations between molecular parameters and rheological properties. Macromolecules, 20(10), pp. 2478–2485. doi:10.1021/ma00176a027
 6. Wang, W., Lu, W., Goodwin, A., Wang, H., Yin, P., Kang, N.-G., Mays, J. W. (2019). Recent Advances in Thermoplastic Elastomers from Living Polymerizations: Macromolecular Architectures and Supramolecular Chemistry. Progress in Polymer Science. doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.04.002
 7. Gonçalves, B. F., Costa, P., Oliveira, J., Ribeiro, S., Correia, V., Botelho, G., & Lanceros-Mendez, S. (2016). Green solvent approach for printable large deformation thermoplastic elastomer based piezoresistive sensors and their suitability for biomedical applications. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 54(20), pp. 2092–2103. doi:10.1002/polb.24118
-



8. Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Панфилова О.А., Новикова Е.В., Миннегалиев Р.Р. Динамически вулканизованные термоэластопласты на основе смеси каучуков разной полярности и полипропилена // Вестник Казанского технологического университета. 2015. №14. с. 90-92 URL:cyberleninka.ru/article/n/dinamicheski-vulkanizovannye-termoelastoplasty-na-osnove-smesi-kauchukov-raznoy-polyarnosti-i-polipropilena (дата обращения: 17.07.2019).

9. Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Миннегалиев Р.Р., Вахитов И.И., Каримова А.Р., Хидиятуллина А.Р. Влияние состава вулканизирующей группы на свойства динамически вулканизованных термоэластопластов на основе бутадиен-стирольных каучуков и полиэтилена // Вестник Казанского технологического университета. 2016. №17.с. 48-50 URL:cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-sostava-vulkanizuyushey-gruppy-na-svoystva-dinamicheski-vulkanizovannyh-termoelastoplastov-na-osnove-butadien-stirolnyh (дата обращения: 17.07.2019).

10. Вольфсон С. И., Охотина Н. А., Нигматуллина А. И., Сабиров Р. К. Исследование упруго-гистерезисных характеристик динамических термоэластопластов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №11. с. 100-101 URL:cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-uprugo-gisterezisnyh-harakteristik-dinamicheskikh-termoelastoplastov (дата обращения: 17.07.2019).

11. Бережной Ю.М., Романова О.Н., Бессарабов Е.Н., Севостьянова А.А. Перспективы использования вспененного модифицированного перлита для получения новых композиционных материалов // Инженерный вестник Дона, 2018, №1 URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4706

12. Хежев Х.А., Хежев Т.А., Кимов У.З., Думанов К.Х., Огнезащитные и жаростойкие композиты с применением вулканических горных пород // Инженерный вестник Дона 2011, №4 URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2011/710

13. Сажин В. Б., Половников А. Б., Чунаев М. В., Селдинас И. , Кочетов Л. М., Сажина М. Б., Селдинас О. , Сажин В. В., Отрубянников Е. В., Баталов Е. Г. Инновационное развитие химической промышленности // Успехи в химии и химической технологии. 2009. №9 (102). с. 106-130 URL:cyberleninka.ru/article/n/innovatsionnoe-razvitiyehimicheskoy-promyshlennosti (дата обращения: 17.07.2019).



References

1. Nikitina L. L., Zhukovskaya T. V., Galyalutdinova R. M. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. №7. pp.121-124.
2. Gryaznov V.I., Petrova G.N., Yurkov G.YU., Buznik V.M. Aviacionnye materialy i tekhnologii. 2014. №1 (30). pp. 25-29.
3. Petrova G. N., Bejder E. YA., Perfilova D. N., Rumyanceva T. V. Trudy VIAM. 2013. №11. p. 2.
4. Aso, O., Eguiazabal, J. I., & Nazabal, J. (2007). The influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer. *Composites Science and Technology*, 67(13), pp. 2854–2863. doi:10.1016/j.compscitech.2007.01.021
5. De Lucca Freitas, L. L., & Stadler, R. (1987). Thermoplastic elastomers by hydrogen bonding. 3. Interrelations between molecular parameters and rheological properties. *Macromolecules*, 20(10), pp. 2478–2485. doi:10.1021/ma00176a027
6. Wang, W., Lu, W., Goodwin, A., Wang, H., Yin, P., Kang, N.-G., Mays, J. W. (2019). Recent Advances in Thermoplastic Elastomers from Living Polymerizations: Macromolecular Architectures and Supramolecular Chemistry. *Progress in Polymer Science*. doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.04.002
7. Gonçalves, B. F., Costa, P., Oliveira, J., Ribeiro, S., Correia, V., Botelho, G., & Lanceros-Mendez, S. (2016). Green solvent approach for printable large deformation thermoplastic elastomer based piezoresistive sensors and their suitability for biomedical applications. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 54(20), 2092–2103. doi:10.1002/polb.24118
8. Vol'fson S.I., Ohotina N.A., Panfilova O.A., Novikova E.V., Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2015. №14. pp. 90-92.
9. Panfilova O.A., Vol'fson S.I., Ohotina N.A., Minnegaliev R.R., Vahitov I.I., Karimova A.R., Hidiyatullina A.R. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2016. №17. pp. 48-50.
10. Vol'fson C. I., Ohotina N. A., Nigmatullina A. I., Sabirov R. K. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2012. №11. pp. 100-101.
11. Bereznoj YU.M, Romanova O.N., Bessarabov E.N., Sevost'yanova A.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4706
12. Hezhev H.A., Hezhev T.A., Kimov U.Z., Dumanov K.H., Inženernyj vestnik Dona (Rus) 2011, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2011/710



13. Sazhin V. B., Polovnikov A. B., CHunaev M. V., Seldinas I. , Kochetov L. M., Sazhina M. B., Seldinas O. , Sazhin V. V., Otrubyannikov E. V., Batalov E. G. Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. 2009. №9 (102). pp. 106-130.