

Совершенствование процесса пултрузии

Джерард Реестман (Gerard Reestman)
Харалд Штайнбах (Harald Steinbach)
BYK Additives&Instruments
Wesel, Germany
www.byk.com
Офис в Москве + 7 (495) 234-50-91

Процесс пултрузии играет важную роль в увеличении объемов рынка современных композиционных материалов. В этой статье мы хотим рассказать о существующих методиках решения проблем, возникающих в ходе производства пултрузионных материалов.

Дизайнеры применяют композиционные материалы для изделий, требующих устойчивости к износу, работающих в условиях высоких температур, в случаях, когда нужен низкий коэффициент линейного теплового расширения, имеющих ориентированное положение армирующих волокон, высокие механические характеристики, имеющих встроенные детали и выгодное соотношение цена-качество. В зависимости от потребностей, используются разные рецептуры. Поэтому мы хотим описать, как разрабатываются пултрузионные рецептуры для достижения необходимых свойств.

Пултрузионные изделия — это армированные волокном материалы, состоящие, в первую очередь, из термореактивной смолы, главным образом, на основе винилового эфира (ВЭ) или ненасыщенного полиэфира (НП) и армирующих волокон (например стекла). Дополнительные органические компоненты, такие как низкопрофильные (LP) или противосадочные добавки, представляющие собой растворы термопластов, таких как, полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), поливинилацетат (ПВА), насыщенные полиэферы и/или стирол-бутадиен (СБ) сополимеры; инициаторы отверждения и лубриканты (внутренние смазки) добавляются для повышения производительности и/или улучшения перерабатываемости материала.

Общее содержание органических веществ составляет менее 30 процентов от общей массы. Возможно также дополнительное использование пероксидов, ускорителей и ингибиторов. Наполнители представлены в основном карбонатом кальция для общего применения и/или тригидратом алюминия (ATH) для огнеупорных материалов.

Армирование гарантирует улучшенные механические свойства.

Добавки — это вещества, добавляемые к химико-технической продукции в относительно небольших количествах для улучшения определенных свойств, для устранения нежелательных свойств или, чтобы облегчить обработку, не влияя на химические реакции. Мы рассмотрим различные семейства добавок, которые были разработаны для обеспечения конкретных решений в области пултрузионного производства.

1. Смачивающие и диспергирующие добавки (W&D)

На протяжении многих лет были разработаны различные добавки, которые широко используются на рынке композиционных материалов. Некоторые из этих добавок, такие как смачивающие и диспергирующие (W&D) добавки стали стандартным ингредиентом многих рецептур. Основа их успеха заключается в свободе, которую они обеспечивают при разработке рецептур, позволяя изменять количество наполнителя и пигментов, применять более мелкий размер частиц наполнителя, увеличивать пропиточную вязкость и Ньютоновское течение пасты на линии.

Смачивающие и диспергирующие добавки — это в основном полимерные вещества, состоящие из полярных и неполярных единиц и/или групп. Они снижают поверхностное натяжение на границе раздела между жидкой смолой и наполнителем/пигментом или волокнами. Смачивающие вещества увеличивают скорость смачивания напол-



Рисунок 1.
Процесс смачивания и диспергирования.

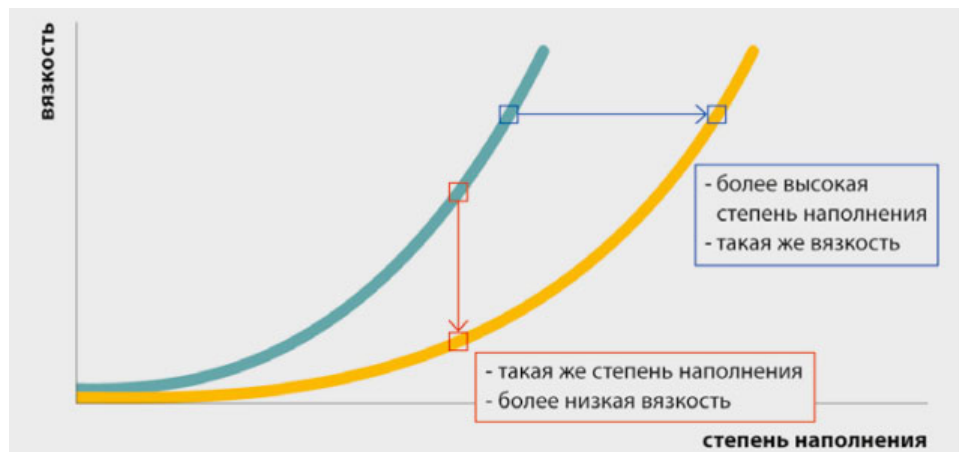


Рисунок 2.
Снижение вязкости, увеличение степени наполнения.

нителя/пигментных частиц и, в конечном итоге, повышают скорость подготовки компаунда. Механизм, вызывающий такое быстрое смачивание, представляет собой предпочтительную адсорбцию смачивающего и диспергирующего агента на поверхности наполнителя/пигмента (Рисунок 1).

Все части полимерной системы могут адсорбироваться на поверхности частиц. Это означает, что адсорбция смачивающего и диспергирующего агента на частицы или волокна конкурирует с адсорбцией молекулы мономера (например, стирола) и винилэфир/полиэфира.

Правильный выбор добавки для конкретной рецептуры обеспечивает высокую или низкую адсорбцию смачивающего агента, что приводит к высокой или низкой скорости смачивания. Это, в свою очередь, приводит к снижению вязкости и поэтому напрямую влияет на время, необходимое для подготовки пасты (Рисунок 2).

Оба компонента смачивающей и диспергирующей добавки — активный по отношению к наполнителю/пигменту компонент и компонент совместимый со смолой — имеют важное значение для минимизации вязкости. Оба должны быть тщательно подобраны, чтобы соответствовать специфическим требованиям, которые зависят от свойств наполнителя/пигмента и смолы.

Для получения наилучшей адсорбции смачивающего агента поверхности наполнителя/пигмента

требуется хорошее перемешивание (диспергирование). Очевидно, что лучший способ «обработки» наполнителя/пигмента это предварительное введение смачивающего агента в смолу и последующее введение наполнителя и др. в смесь смолы и смачивающего агента, что обеспечит необходимую адсорбцию смачивающего агента на поверхности частиц.

Микроскопический анализ дисперсной смеси смолы демонстрирует прямой результат от введения смачивающих и диспергирующих добавок (Рисунок 3).

Улучшенное распределение частиц наполнителя имеют огромное влияние на такие характеристики, как качество поверхности, цвет, и другие свойства пултрузионных деталей.

В некоторых старых рецептурах для уменьшения вязкости в смесь смолы добавляли больше стирола или другого мономера. Эффект от этого дополнительного мономера мог быть огромным. Характеристики пултрузионных частей могут меняться.

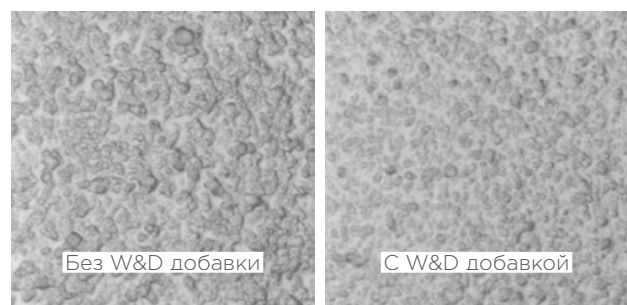


Рисунок 3.

Можно ожидать появления таких эффектов, как дополнительная усадка, ухудшение качества поверхности и ухудшение механических свойств.

Использование смачивающих и диспергирующих добавок позволяет сократить общее количество стирола в рецептурах. Это положительно влияет на эмиссию летучих органических соединений и запах пултрузионных изделий.

Более низкая вязкость компаунда является ключевым фактором для увеличения количества наполнителя. Материалы, применяемые в электросетях и в строительстве, как известно, имеют разные уровни огнестойкости. В отношении огнестойкости рекомендуется избегать хлорированных и бромированных соединений, насколько возможно, из-за их токсичности. С другой стороны, триоксид сурьмы, неотъемлемый компонент данных рецептур, классифицируется как канцерогенное вещество, использование которого следует ограничивать. Теперь рецептуры могут включать нетоксичные наполнители, такие как тригидрат алюминия (ТГА). В применении пултрузионных частей заинтересованы не только электрические сети и строительная индустрия, но и другие области промышленности, такие как подвижные составы. ТГА-наполненные продукты соответствуют стандартам огнестойкости, выделения дыма и токсичности.

Со временем введённые наполнители также может вызвать отрицательный эффект. Наполнитель может начать осаждаться. Чем крупнее частицы, тем быстрее будет происходить осаждение. Чем дольше стоит смесь смолы, тем больше наполнителя выпадет в осадок. Чтобы избежать подобного эффекта, могут быть использованы специальные смачивающие и диспергирующие добавки для стабилизации твердых частиц, обеспечивающие так называемый эффект анти-седиментации. В результате можно получить стабильную смесь смолы, которая может стоять более чем 24 часа.

Важным этапом производственного процесса является введение в смесь смолы пигментов. Т.к. многие цвета основаны на более чем одном пигменте, использование пигментных паст (пигментных концентратов) стало лучшим способом получения воспроизводимых смесей смол. Они содержат до 70% пигмента и используются для колеровки или в качестве основы для цветных партий продукции. Смачивающие и диспергирующие добавки, которые используются сегодня в этих пастах, позволяют вводить в них большое количество пигмента.

Для улучшения качества поверхности и стабилизации размеров формованных частей используют-

ся добавки, контролирующие термоусадку. Полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА) не являются стабильными при вмешивании в винилэфирные/ненасыщенные полиэфирные смолы. На практике часто наблюдается их разделение, смесь с течением времени теряет однородность. Разделение начинается непосредственно после того, как винилэфирные/ненасыщенные полиэфирные смолы смешивают с термопластичной составляющей. Оно заканчивается после полного разделения фракций. Это является существенным риском для партий смесей смол, используемых в производственном процессе.

Именно по этой причине была разработана группа добавок, предотвращающих проявление этого эффекта разделения — полимерные смачивающие и диспергирующие добавки с высоким молекулярным весом. Этот, так называемый, антисепарационный эффект улучшает однородность полимерной системы, которая остается стабильной в наполненном состоянии. Такие добавки отличаются от обычных полимеров с низкой молекулярной массой. Их значительно более высокая молекулярная масса придает им смолообразный характер. Кроме того, эти добавки содержат значительно большее количество адгезионных групп. Благодаря этим структурным особенностям такие добавки могут образовывать прочные адсорбционные слои на большем количестве полимеров. Стабилизация возникает вследствие пространственных затруднений (как с обычными продуктами), где используются сольватированные полимерные цепи. Оптимальная стабилизация возможна только при надлежащем раскрытии таких полимерных цепей, обеспечивающем полную совместимость с окружающими смолами.

Этот тип высокомолекулярных полимерных смачивающих и диспергирующих добавок предотвращает разделение системы смол с низким профилем (LP) и смол с низкой усадкой (LS) и, тем самым, улучшает однородность и глубину цвета пултрузионных продуктов (Рисунок 4).



Рисунок 4. Ненасыщенная полиэфирная смола с низкой усадкой (LS) с наполнителем и пигментом.



Рисунок 5. Пенoгашение в сравнении с деаэрацией.

2. Деаэраторы и пеногасители

В ходе подготовки смеси смол обязательно перемешивание или, еще лучше, диспергирование. Этот процесс приводит к попаданию в смесь воздуха. Если смесь простоит долгое время, скажем несколько часов, большая часть воздуха выйдет, но неполностью. Может произойти стабилизация воздуха в смеси смол. Этот воздух может стать причиной снижения смачивания волокна, в результате чего в пултрузионном изделии возникнет ряд недостатков, таких как низкие физико-механические свойства, формирование пузырей и потеря диэлектрических свойств.

Деаэраторы и пеногасители помогают удалить из смеси смолы практически весь воздух путем объединения мелких воздушных пузырьков в более крупные, так, что их движение к поверхности ускоряется. Оказавшись на поверхности, пузыри лопаются и выпускают воздух. В результате происходит дегазация смеси смолы (Рисунок 5).

3. Добавки для смачивания волокон

Некоторые деаэраторы и пеногасители или смачивающие и диспергирующие добавки оказывают положительное влияние на смачивание армиру-

ЕвроХим-1



Добавки для эпоксидных, полиуретановых, ненасыщенных полиэфирных смол холодного и горячего отверждения

ВУК
Additives & Instruments

Пеногасители и деаэраторы
Диспергаторы и смачиватели
Добавки для улучшения розлива
Добавки, снижающие эмиссию стирола
Реологические и тиксотропные добавки
Процессинговые добавки
Агенты сцепления

Allnex
Пигментные пасты
VIAPAL® - Гелькоуты и Смолы

**Everlight
Chemical**
УФ-стабилизаторы

Тел. (495) 781-66-36
Факс (495) 781-66-46
Mail: moiseev@eurohim.ru
http://www.chem.eurohim.ru
еврохим1.рф

Таблица 1. Информация по подбору добавок.

	Ненасыщенные полиэфирные и винилэфирные смолы	Акриловые смолы	Эпоксидные смолы	Рекомендованная дозировка
Против разделения	BYK-9076 BYK-W 972 BYK-W 974			0,5-1 на 100 частей смолы
Против оседания	ANTI-TERRA-204 ANTI-TERRA-P BYK-W 940 BYK-W 980	ANTI-TERRA-204 BYK-W 940 BYK-W 980	ANTI-TERRA-204 BYK-W 980	0,5-1,5 в пересчёте на наполнитель
Смачивание и диспергирование, снижение вязкости и более высокая степень наполнения	BYK-W 9010 BYK-W 9011	BYK-W 9010 BYK-W 9011	BYK-W 9010 BYK-W 9011	0,5-1 в пересчёте на наполнитель
	BYK-W 996	BYK-W 996	BYK-W 996	1-2 в пересчёте на наполнитель
Деаэрация	BYK-A 515 BYK-A 555 BYK-A 560	BYK-A 515 BYK-A 555 BYK-A 560		0,3 phr BYK-A 515 или BYK-A 560 + 0,2 phr BYK-A 555
			BYK-A 530 BYK-A 535	
Смачивание волокна	BYK-9076 BYK-A 515 BYK-A 560 BYK-W 972	BYK-9076 BYK-A 515 BYK-A 560 BYK-W 972	BYK-9076	1% в пересчёте на содержание волокна
Смазка, наполненная система	BYK-P 9051 BYK-P 9065	BYK-P 9051 BYK-P 9065	BYK-P 9065	1,5-2,5% в пересчёте на всю смолу

ющих волокон. Было проведено большое число тестов, которые показали, что если рецептура содержит эти добавки, скорость смачивания увеличивается и, следовательно, улучшается общая производительность пултрузионных изделий.

4. Технологические добавки

Использование смазочных материалов имеет решающее значение. Смазка — это некий внутренний агент для расформовки, который облегчает пропускание неотвержденного продукта через форму и извлечение отвержденного пултрузионного продукта из формы.

В последнее время разработаны новые технологические добавки. Эти добавки разработаны для SMC/BMC применения. Идея заключается в том, чтобы разработать более универсальный тип добавки, который обеспечил бы в рецептуре проявление более чем одного эффекта. Кроме упрощения извлечения из формы, они проявляют также некоторые другие эффекты, такие, как стабилизация смеси смолы и, таким образом, уменьшение последствий разделения добавки, контролирующей термоусадку, улучшение качества поверхности и повышенную водостойкость. Кроме того, улучшается окрашиваемость и адгезия краски к поверхности деталей. Испытания проводились и во время процесса пултрузии. Здесь технологические добавки тоже продемонстрировали положительные качества.

Таблица 1 содержит информацию о продукции и дозировках, необходимых в рецептурах, чтобы добиться высокого качества пултрузионных деталей.

Заключение

Улучшение процесса пултрузии можно достичь с помощью:

- смачивающих и диспергирующих добавок с целью снижения вязкости наполненной системы и, следовательно, улучшения смачивания волокон для повышения механических свойств;
- смачивающих и диспергирующих добавок для увеличения количества наполнителя ТГА и, следовательно, увеличения огнестойкости;
- смачивающих и диспергирующих добавок с целью предотвращения осаждения наполнителя и увеличения однородности пултрузионных изделий;
- смачивающих и диспергирующих добавок с целью предотвращения разделения добавки, контролирующей термоусадку, для улучшения качества поверхности и стабильности размеров пултрузионных частей;
- деаэраторов и пеногасителей для уменьшения количества воздуха в смеси смол и образования пены, а также для улучшения смачивания волокна;
- технологических добавок для замены стандартных смазочных материалов и, следовательно, повышения водостойкости поверхности пултрузионных изделий и адгезии краски. **КМ**