

УДК 678.029.46

В. А. Седых, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
А. Ю. Воротягин, технический директор (ЗАО «Фабрика Игрушка», Воронеж);
Е. С. Кузнецова, магистрант (ВГУИТ);
Е. П. Усс, кандидат технических наук, ассистент (БГТУ)

СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИОННОГО ПВХ

Установлено влияние содержания мела на технологические и технические свойства пластизола и пластика эмульсионного ПВХ, используемого при изготовлении детских игрушек. Изучена реология наполненного мелом пластизола и пластика. Исследована стабильность наполненных мелом пластизолов. Приведены упруго-прочностные свойства наполненных пластикаторов ПВХ.

Set influence of chalk on the technological and technical properties of plastisol and compounds of PVC emulsion used in the manufacture of children's toys. Studied rheology filled with chalk plastisol and compounds. We studied the stability filled with chalk plastisols. Given the elastic-strength properties filled with plasticized PVC.

Введение. В настоящее время эластичные детские игрушки изготавливают методом ротационного формования пластизола на основе эмульсионного поливинилхлорида, пластифицированного диоктилфталатом (ДОФ).

Для снижения себестоимости и уменьшения выпотеваемости ДОФ на поверхность изделия отечественных игрушек, по сравнению с игрушками китайского производства, возникла необходимость введения наполнителя – мела разных производителей (белгородского месторождения РФ и производства Турции), отличающихся размером частиц.

Целью работы являлась оценка влияния стабильности пластизолов, содержащих мел в количестве 5–20 мас. % на технологические свойства ПВХ при сохранении физико-механических показателей получаемого пластика.

Основная часть. Изучение реологии наполненного мелом пластизола. Исследовались реологические характеристики пластизолов без мела и с нарастающим содержанием мела с помощью вискозиметра Брукфильда DV-E, полученных на лабораторном смесителе и пилотной установке ЗАО «Фабрика Игрушка».

Оценивали тип коллоидной дисперсии по изменению вязкости при различном числе обо-

ротов шпинделя S63 (1,5–12,0 об./мин). Оценку влияния скорости вращения (n , об./мин) шпинделя вискозиметра и содержания мела на вязкость пластизолов (η , мПа · с) осуществляли по величине показателя кратности изменения вязкости (A , мПа · с/об./мин) линейного уравнения регрессии $\eta = A \cdot n + B$ от скорости вращения шпинделя вискозиметра (табл. 1).

Для свежеприготовленного пластизола без мела и содержащего до 10 мас. % мела вязкость практически не зависела от скорости вращения шпинделя (A минимален и составил от 10 до 43 мПа · с/об./мин), т. е. пластизол характеризовался свойствами идеальной жидкости.

Установлено, что с ростом продолжительности хранения пластизолов в пределах 0–48 ч и более независимо от содержания мела в интервале 5–20 мас. % показатель A увеличивался от 10 до 17 440 мПа · с/об./мин.

Зависимость величины A от содержания мела в процессе хранения более сложная. Для свежеприготовленного пластизола (0 ч выдержки), содержащего 15 мас. % мела, наибольшее абсолютное значение A равнялось 1310 мПа · с/об./мин, а через 48 ч $A = 17 440$ мПа · с/об./мин.

Таблица 1

Влияние скорости вращения шпинделя вискозиметра, продолжительности выдержки пластизола и содержания мела на показатель кратности A изменения его вязкости из линейного уравнения регрессии $\eta = A \cdot n + B$

Время, ч	A , мПа · с/об./мин					B , мПа · с				
	без мела	5 мас. %	10 мас. %	15 мас. %	20 мас. %	без мела	5 мас. %	10 мас. %	15 мас. %	20 мас. %
0	–43	–43	–10	–1310	–1177	1356	1356	2824	13 070	18 713
24	–5287	–21 600*	–3451	–7239	–1034	469 450	96 230	34 096	56 756	20 966
48	**	**	–9362	–17 440	–2427	**	**	65 910	86 230	31 726

* Грубые измерения.

** Выше предела измерения.

Через 24 ч хранения пластизол с 5 мас. % мела характеризовался наибольшим A , достигающим 21 600 мПа · с/об./мин, а через 48 ч – 17 440 мПа · с/об./мин.

Полученные значения показателя кратности свидетельствуют о том, что увеличение содержания мела с 15 до 20 мас. % при введении в ПВХ в свежеприготовленном пластизоле привело к появлению свойств псевдопластичной жидкости.

Обнаружено, что состаренный в течение 24 ч и более пластизол независимо от содержания мела характеризовался свойствами псевдопластичной жидкости, так как с ростом скорости вращения шпинделя (от 1,5 до 12,0 об./мин) вязкость уменьшалась (A достигал 1034–7239 мПа · с/об./мин).

Показано, что влияние содержания мела в интервале от 10 до 20 мас. % на кратность изменения вязкости имеет несколько иной характер. Увеличение содержания мела с 10 до 15 мас. % усиливало псевдопластичные свойства пластизолой через 24 ч и более выдержки. Так, через 24 ч выдержки пластизола с 15 мас. % мела показатель A составил 7239 против 3451 мПа · с/об./мин для пластизола с 10 мас. % мела с при увеличении скорости вращения шпинделя. Следовательно, при 1,5-кратном росте содержания мела в 2 раза увеличился A .

Через 48 ч выдержки пластизола эта тенденция роста показателя кратности A сохранялась и составила 17 400 против 9362 мПа · с/об./мин соответственно.

Дальнейшее увеличение содержания мела в пластизоле до 20 мас. % привело к уменьшению A с ростом скорости вращения шпинделя вискозиметра. Так, через 24 ч выдержки A снизился до 1034, а через 48 ч выдержки – до 2427 мПа · с/об./мин. Это объяснялось высоким уровнем расчетной начальной вязкости ($n = 0$ об./мин) наполненного пластизола, характеризующегося показателем B , равным 56 756 и 86 230 мПа · с по причине повышенной сорбции пластификатора поверхностью мела и, как следствие, дефицитом пластификатора на поверхности частиц ПВХ. Таким образом, в результате исследований установлено, что ско-

рость вращения шпинделя вискозиметра и дозировка мела оказывают влияние на изменение вязкости пластизола.

Исследование стабильности наполненных мелом пластизолой. Содержание мела существенно влияет на стабильность к старению (жизнеспособность) пластизола, наполненного мелом. С целью оценки стабильности коллоидной дисперсии (пластизола, наполненного мелом) через 24 ч хранения отбирались навески пластизола с верха и глубины 7 см для определения зольности. По разбросу содержания образовавшейся зольности оценивали разброс содержания мела (табл. 2) и, косвенно, степень расслоения коллоидной дисперсии. Установлено, что в интервале содержания мела 5–15 мас. % его разброс, и следовательно, стабильность дисперсии пластизола наименьшие.

Таким образом, наибольшая стабильность выявлена для пластизолой, содержащих 20 мас. % белгородского мела на ПВХ.

Изучение реологии наполненного мелом пластика. Практический интерес представляют реологические свойства получаемого из пластизола пластика ПВХ. С этой целью расплав пластиката измельченных игрушек при 180°C выдавливался через калиброванное сопло реометра SmartRheo-1000 с программным обеспечением «CeastVIEW 5,94-4D» с нарастающей скоростью сдвига (v) от 0 до 1,6 с⁻¹.

Согласно коэффициентам уравнения регрессии $\lg \eta_{пл} = C_{пл} \cdot \lg v + D_{пл}$ (табл. 3), вязкость расплава пластика уменьшалась независимо от содержания мела с увеличением скорости сдвига, а уровень напряжения сдвига увеличивался с увеличением содержания мела в пластикате с 5 до 20 мас. %. Следовательно, расплав пластика ПВХ, так же как пластизол, являлся псевдопластичной жидкостью.

Влияние содержания мела в интервале от 5 до 20 мас. % на показатель кратности снижения вязкости от скорости сдвига $C_{пл} = 0,9–1,1$ практически не обнаружено.

С увеличением содержания мела в пластикате его расчетная максимальная вязкость увеличивалась пропорционально коэффициенту $D_{пл}$ с 3,5 до 3,9.

Таблица 2

Влияние содержания мела в дисперсии пластизола на ее вязкость и расслоение по золе (в слое высотой 7 см)

Содержание мела, мас. % на ПВХ	Содержание зольности, мас. % (верх/низ)	Вязкость ($n = 1,5$ об./мин) мПа · с	
		фактическая через 0 ч/24 ч	расчетная через 0 ч *
5	0,9/0,8	1600/63 830	1526
10	2,9/1,9	9170/31 260	18 276
15	3,1/2,3	11 600/46 390	27 462
20	3,8/3,9	19 840/29 670	25 873

* По уравнению регрессии

Таблица 3

Влияние содержания мела и скорости сдвига расплава пластика на показатель кратности изменения вязкости $\eta_{пл}$ [Па · с] пластика $C_{пл}$

Содержание мела в пластизоле, мас. % на ПВХ	Коэффициенты уравнения регрессии $\lg \eta_{пл} = C_{пл} \lg v + D_{пл}$	
	$C_{пл}$	$D_{пл}$
5	-1,1	3,5
10	-1,0	3,7
15	-0,9	3,8
20	-1,0	3,9

Таким образом, псевдопластичный характер течения расплава пластика не меняется при введении мела.

Упруго-прочностные свойства наполненных пластиков. Эластичность по отскоку пластиков, содержащих от 5 до 20 мас. % белгородского мела, составила 11–18% (табл. 4). Применительно к пилотным образцам увеличение содержания белгородского мела в игрушках от 15 до 20 мас. % снижало эластичность по отскоку до 11–13%. С ростом содержания в пластике от 5 до 20 мас. % белгородского мела выявлен незначительный рост твердости (от 49 до 58 у. е. против 45 у. е.) пластика без мела.

Введение 20 мас. % гидрофобизированного мела турецкого производства не привело к росту твердости (44 у. е.) при сохранении высокой эластичности. Это объяснялось отсутствием взаимодействия поверхности мела, покрытого

гидрофобизирующим составом, с матрицей ПВХ, набухшего в ДОФ.

На твердость изделий из пластика, полученных методом ротационного формования, помимо содержания и качества мела влияло и расположение плоскости изделия (табл. 5). Наибольшая твердость поверхности изделия в виде кубика с толщиной стенок 6 мм выявлена на нижней плоскости (48–54 у. е.), средняя величина твердости (48–52 у. е.) – на боковых плоскостях и наименьшая (42–50 у. е.) – на верхней плоскости. Это связано с особенностями конструкции ротационно-формовочной машины, где показатель центробежного фактора различается по осям литьевой формы изделия.

Образцы с различным содержанием мела испытывались на прочность, относительное и остаточное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру (табл. 6).

Таблица 4

Влияние содержания белгородского мела на твердость и эластичность по отскоку пластиков, подвергнутых прессованию

Номер рецепта	Содержание мела, мас. % на ПВХ	Твердость по Шору А, у. е.	Эластичность по отскоку, %
1	0	45	17
2	5	50	16
3	10	49	17
4	15	58	18
5	20	54	18
6	10	–	18
7	15	57	11
8	20	56	13
9	20г	44	18

Примечание. Для приготовления рецептур № 1–8 использовали белгородский мел, а № 9 – гидрофобизированный мел турецкого производства. Рецепты № 1–5 – лабораторных, а № 6–9 – пилотных образцов ЗАО «Фабрика Игрушка».

Таблица 5

Влияние содержания белгородского мела и расположения формуемой поверхности изделия на твердость пластика

Расположение плоскости изделия	Твердость по Шору А (у. е.) поверхности изделия при содержании мела, мас. % на ПВХ		
	5	10	15
Верх	42–46	48–50	42–44
Низ	52	48–50	52–54
Сбоку	50–52	48–52	50–52

Таблица 6

Влияние содержания белгородского мела на упруго-прочностные показатели пластикатов

Номер	Содержание мела, мас. % на ПВХ	Прочность при разрыве, МПа	Деформация, %		Сопротивление раздиру, кН/м
			при разрыве	остаточная	
1	0	6,7	389	46	22,3
2	5	5,6	330	24	22,6
4	15	2,7	340	20	8,3
5	20	2,0	236	16	3,8
6	10	3,3	315	18	17,3
7	15	6,6	336	30	27,2
8	20	4,7	248	16	23,0
9	20т	1,4	204	12	4,8

Примечание. Для приготовления рецептур № 1–8 использовали белгородский мел, а № 9 – гидрофобизированный мел турецкого производства. Рецепты № 1–5 – лабораторных, а № 6–9 – пилотных образцов ЗАО «Фабрика Игрушка».

С ростом содержания белгородского мела прочность образцов, полученных в лабораторных условиях, снижалась. Для изделий, полученных на пилотной установке (рецепт по п. 6–9), аналогичной зависимости не установлено.

В свою очередь, для образцов, содержащих 20 мас. % мела турецкого производства, выявлена аномально низкая прочность при разрыве 1,4 МПа.

С ростом содержания мела от 0 до 20% относительное и остаточное удлинение при разрыве как для лабораторных, так и для пилотных образцов, а также сопротивление раздиру лабораторных образцов уменьшалось от 22,3 до 3,8 кН/м.

Для пилотных образцов зависимость сопротивления раздиру от содержания мела в интервале 10–20 мас. % изменяется по кривой с максимумом на 27,2 кН/м при содержании белгородского мела 15 мас. % на ПВХ. Следует отметить аномально низкое сопротивление раздиру образцов, наполненных 20 мас. % турецкого гидрофобизированного мела вследствие отсутствия взаимодействия поверхности частиц мела с поверхностью матрицы ПВХ, набухшего в ДОФ.

Ухудшение упруго-прочностных показателей лабораторных пластикатов, содержащих от 10 до 20 мас. % белгородского мела, по сравнению с пилотными связана с невозможностью обеспечения в лабораторных условиях сдвиговых усилий, близких к развиваемым в промышленной установке.

Заключение. Таким образом, установлено влияние содержания мела на технологические и технические свойства пластизоля и пластика эмульсионного ПВХ, используемого при изготовлении детских игрушек.

Подтверждено, что в процессе хранения пластизолой их вязкость увеличивалась. Введение белгородского мела в пластизол в количестве 10–20 мас. % на ПВХ увеличило начальную вязкость пластизолой, но уменьшило скорость роста вязкости в процессе хранения в течение 48 ч.

Установлено, что с ростом содержания мела в интервале 5–15 мас. % разброс его содержания увеличился по причине недостаточной начальной вязкости пластизоля. Наибольшая стабильность выявлена для пластизолой, содержащих 20 мас. % белгородского мела с большей начальной вязкостью.

С увеличением скорости сдвига вязкость расплавов наполненных мелом пластикатов уменьшалась независимо от содержания мела, что характерно для псевдопластичных жидкостей. Для изделий, полученных методом ротационного формования наполненных мелом пластикатов, характерны различия в твердости по плоскостям изделия по причине несовершенства конструкции ротационно-формовочной машины.

Показано, что с ростом содержания белгородского мела от 5 до 20 мас. % прочность и относительное удлинение при разрыве образцов игрушек снижались. Уровень сопротивления раздиру наполненных пластикатов зависел от интенсивности перемешивания маточной смеси.

Замена белгородского мела на мел турецкого производства в игрушках привела к аномальному падению твердости, прочности при разрыве, сопротивлению раздиру при сохранении эластичности по отскоку по причине отсутствия поверхностного взаимодействия мела и ПВХ.

Поступила 05.03.2013