

Римар Т.Е., Ковальов С.Л.

ТЕХНОЛОГІЯ ГРАНУЛЬОВАНИХ ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТІВ НА ОСНОВІ СБС КАУЧУКІВ ТА ПОЛІМЕРНИХ МІКРОСФЕР

Спінені вироби з термопластичних еластомерів із застосуванням полімерних мікросфер набирають все більшого поширення на світовому ринку. Технології, які використовуються у промисловості стосуються процесу їх спінювання безпосередньо при формуванні виробів. Але більш цікавим є виробництво гранул термопластичних еластомерів, наповнених мікросферами, що терморозширюються, які можна переробляти всіма методами, характерними для термопластів, і формувати вироби зниженої щільності, вже безпосередньо із гранул, які містять спінюючий агент. Складність процесу полягає в тому, що мікросфери в процесі формування гранул не повинні розширюватися. Тому в роботі проведені дослідження з визначення умов виробництва гранульованих термопластичних еластомерів, на основі стирол-бутадієн-стирольних каучуків, наповнених полімерними мікросферами, з яких можна виробляти матеріали низької щільності методами лиття під тиском, екструзії, термоформування та ін. Розроблено технологію виготовлення гранул, яка відрізняється простотою та не потребує значних людських та енергетичних витрат. Основна відмінність розробленої технології полягає у введенні парафінової олії безпосередньо у полімерну композицію, на відміну від технології запропонованої виробником мікросфер, де олія вводить після приготування композиції та утворює липку поверхню, до якої прилипають мікросфери і, таким чином, виходить гранула опудрена мікросферою. В розробленій технології, мікросфери вводяться безпосередньо в композицію, що поліпшує рівномірний розподіл їх в об'ємі гранули, і отже впливає на якість отриманих спінених виробів. Визначено оптимальну температуру виробництва гранул. Показано, що мікросфери, які піддаються занадто високим температурам, з часом починають руйнуватися, що призводить до підвищення щільності матеріалів. Методи обробки розроблених гранул термопластичних еластомерів, наповнених полімерними мікросферами, не потребують складного та вартісного обладнання та можуть здійснюватися на обладнанні, призначеному для виготовлення монолітних полімерних виробів.

Ключові слова: термопластичні еластомери, мікросфери, що терморозширюються, технологія, гранули, температура розширення.

Актуальність дослідження. Полімерні вироби з використанням мікросфер набирають все більшого поширення на світовому ринку. Полімерні мікросфери застосовуються від автомобільної і аерокосмічної промисловості до будівельної і друкованої галузі.

Вони діють як спінюючі агенти для виробництва різних виробів з гумової піни, таких як підошви для взуття, шини, стрічки ущільнювачів, звукоізоляційні матеріали і віброгасні прокладки, зменшуючи щільність матеріалу, поліпшуючи теплоізоляційні властивості, міцність та ударну міцність. Ці продукти демонструють чудову еластичність, стійкість до стирання та старіння, знаходячи застосування в автомобільній, взуттєвій, будівельній та транспортній промисловості. Використовується для виробництва легких, міцних будівельних матеріалів, таких як пінобетон та гіпсокартонні плити. Ці матеріали мають чудові ізоляційні властивості, знижують вагу будівлі і підвищують сейсмостійкість. Мікросферичні спінювачі утворюють тонкі плівкові структури, поліпшуючи тиксотропність та поривність поверхні. Вони надають 3D-текстуру і глянець чорнилам, роблячи друковану продукцію більш привабливою. Крім того вони можуть утворювати спеціалізовані покриття, такі як матові і замшеві оздоблення. Утворюють текстильні та шкіряні вироби з 3D і м'якими текстурами. Додавання мікросферичних піноутворювачів сприяє утворенню тонких пінних структур на їх поверхні, підвищуючи комфорт і тактильні якості [1].

Теоретичний аналіз дослідження. Терморозширювальні мікросфери (ТЕМ) відносяться до терморозширюваних макрочастинок, що спінюються, які утворені шляхом упаковки вуглеводню з низькою температурою кипіння в оболонку термопластичного полімеру. Це білі тверді порошкоподібні частинки за нормальної температури. Незалежні порожнисті бульбашки можуть бути утворені за допомогою інтегрального раптового розширення вуглеводню, що розширюється, з низькою температурою кипіння і розм'якшеної термопластичної оболонки шляхом додавання агента, що викликає набухання при нагріванні. Таким чином, терморозширювальні мікросфери - це мікроскопічні сфери з термопластичною оболонкою, що містить рідке або газове ядро. Вони значно розширюються при нагріванні через випаровування матеріалу ядра, утворюючи комірчасту структуру всередині таких матеріалів [2].

Термічно розширювані мікросфери зі структурою ядро-оболонка можуть бути отримані шляхом суспензійної полімеризації з використанням акрилонітрилу (АН), метилметакрилату (ММА) і метилакрилату (МА) - як мономерів, і низькокиплячих алканів в якості матеріалу ядра [3-4].

Мікросфери можуть бути використані як у вже розширеному стані, як легкий наповнювач, при виробництві різних композиційних матеріалів у автомобільній і будівельній галузі та кераміці, а також для створення

декоративного 3D покриття фарб, обоїв, штукатурних покриттів, так і у не розширеному стані, де їх розширення відбувається при формуванні виробу [5].

Як спінюючі агенти мікросфери знаходять застосування у технологіях спінення як термопластичних, так і терморезистивних полімерів, а також термоеластоластів. Так терморезистивні поліуретанова та поліізоціануратна піна виготовляється з використанням мікросфер, що розширюються, які інкапсулюють первинний спінюючий агент [6-7]. Із застосуванням мікросфер спінюються поліетилен, поліпропілен, полістирол та інші термопласти [8-10]. Але все ж таки останнім часом набули популярності тенденції спінювання із застосуванням полімерних мікросфер термопластичних еластомерів [11-12].

Термопластичні еластомери (ТПЕ) являють собою фізичну суміш полімерів з термопластичними та еластомерними властивостями. Вони були введені в комерційну експлуатацію у 1960-х роках. ТПЕ є полімером з характеристиками терморезистивної вулканізованої гуми, тобто має високу еластичність при кімнатній температурі та термоласту, тобто демонструє хорошу оброблюваність за високих температур. Існує принципова відмінність між терморезистивними еластомерами/гумами та термопластичними еластомерами. Воно полягає у типі зшивки у структурах. Зшивання є критичним структурним фактором, що сприяє наданню високих еластичних властивостей.

Термопластичний еластомер повинен відповідати наступним трьом основним характеристикам:

- Здатність розтягуватися до помірного подовження. Після зняття навантаження повертатися до форми, близької до початкової.
- Переробляється в розплаві за підвищеної температури.
- Відсутність значної повзучості [13].

Постановка проблеми. Наразі оцінюється здатність термопластичних сполук на основі гідрогенізованого каучуку стирол-бутадієн (SEBS) та блок-сополімерів стирол-бутадієн (SBS) спінюватися та змінювати властивості своєї первісної форми. ТПЕ мають кілька властивостей, аналогічних синтетичному каучуку (поліхлоропрену), таких як міцність, еластичність та довговічність. Тим не менш, деякі з їх характеристик забезпечують більший зиск, ніж синтетичний каучук і звичайна піна. Піни ТПЕ можуть бути сформовані з кополімерами SBS і SEBS та мають структури із закритими осередками, що дає виробникам компаундів інструменти для оптимізації їх виробництва: економії вартості сировини та енергії, а також покращення теплоізоляційних та міцнісних властивостей. Причому для отримання спінених виробів ТПЕ може використовуватися стандартне обладнання для переробки полімерів [14].

Найбільш легко регулюється процес лиття під тиском. З додаванням 1-3 % мікросфер легко досягти зниження щільності на 10-30%. Мікросфери можна використовувати практично в будь-якому типі екструзійної лінії, вони допомагають досягти ідеального розширення профілів, шлангів, листів, кабелів та багато іншого. Розширені мікросфери витримують стадію термоформування. Як тонкі, так і товсті листи, спінені за допомогою мікросфер дозволяють здійснювати термоформування, наприклад, PS і PP. Спінені вироби можна виготовляти і за допомогою процесу видувного формування, але у даному випадку може знадобитися коригування тиску видуву для досягнення низької щільності. Виробництво спінених листів, наприклад з ПВХ, можливо шляхом процесу каландрування [5].

В роботі [11] термопластичні еластомерні піни на основі стирол-етилен-бутилен-стиролу (SEBS)/поліпропілену (PP) були виготовлені з використанням різних методів обробки, таких як екструзія та лиття під тиском, для досягнення оптимізованих механічних і термічних властивостей з точки зору міцності, подовження та здатності до демпфування. Якщо процеси лиття під тиском досить прості в реалізації, то для процесів екструзії потрібні певні оптимізації для термопластичних еластомерних спінених матеріалів.

Так в роботі [15] було досліджено виробництва синтаксичних полімерних піл з використанням терморозширювальних мікросфер у процесі екструзії. Модель процесу спінювання акрилонітрил-бутадієн-стиролу з мікросферами, що термічно розширюються, отримана шляхом зміни двох основних параметрів процесу, швидкості обертання екструдера та температури екструдера в тестовій матриці з п'ятьма стадіями кожна. Дослідження охоплюють виробництво неспінених і спінених волокон та показують досягнення зниження щільності, яке становить близько 50%.

В роботі [16] розглядається процес виробництва профілів із спіненого ТПЕ. Показано, що для отримання якісного профілю необхідне нагрівання матеріалу в зоні транспортування при температурі 180-210°C та тиску 100-200 бар. Потім розплав проходить двоступінчастий процес зсуву, що складається з двох рознесених секцій зсуву, розділених секцією гомогенізації, в якій розплав ретельно перемішуються, при цьому розплав піддається впливу додаткової гомогенізації, в якій він інтенсивно перемішується та гомогенізується перед екструзією через профільну філь'єру.

Дані технології стосуються процесу спінювання ТПЕ безпосередньо при формуванні виробів. Але більш цікавим є виробництво гранул ТПЕ, наповнених мікросферами, які можна переробляти всіма методами, характерними для термоластів, і формувати вироби зниженої щільності, вже безпосередньо із гранул, які містять спінюючий агент.

Складність процесу полягає в тому, що мікросфери в процесі формування гранул не повинні розширюватись, і повинні зберігати не розширену форму при охолодженні. Тому дуже актуальним завданням є розробка технології та технологічних параметрів процесу виробництва гранул, які можна було б переробляти шляхом екструзії, лиття під тиском, термоформування та іншими методами.

Таким чином **метою роботи** є дослідження процесу отримання гранул стирол-бутадієн-стиролу, наповнених полімерними мікросферами, призначеними для виробництва матеріалів з низькою щільністю.

Викладення основного матеріалу дослідження. Відмінна еластичність термопластикової оболонки мікросфери надає їй виняткову стійкість до тиску і може витримувати поверхневий тиск до 300 кг/см², що надає можливість розширюватися в 20-50 разів від свого початкового обсягу за короткий час. Зовнішня оболонка спіненої мікросфери при цьому не розривається і залишається герметичною сферою. Висока пружність дозволяє їй витримувати багаторазові цикли підвищення та зниження тиску без розриву. Після скидання тиску мікросфери повертаються до свого початкового обсягу і містять в собі спінюючий агент (рис. 1). Всі ці якості мікросфер дозволяють попередньо виробляти наповнені ними гранули ТПЕ, з яких в подальшому будуть вироблятися вироби зниженої щільності.

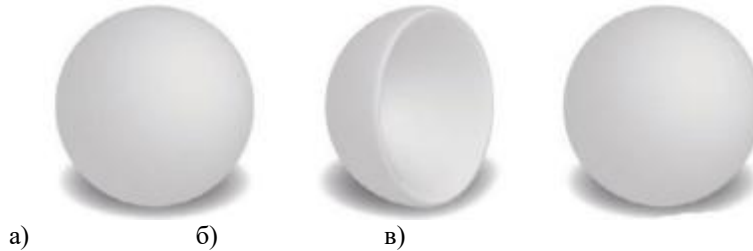


Рисунок 1 - Зовнішній вигляд мікросфер: а) до розширення, б) розширена мікросфера, в) після розширення при сбросі тиску [17].

Важливо пам'ятати, що неможна проводити процес за температур вище максимальної температури розширення (T_{max}), якщо T_{max} становить, наприклад, 140°C, це не обов'язково означає, що температура процесу має бути 140°C. Процес розширення – це тонкий баланс. Важливими є взаємозв'язок між розм'якшенням оболонки, газонепроникністю оболонки та підвищенням тиску газу всередині мікросфери. На баланс впливає низка факторів, таких як: полімерний склад оболонки, тип газу всередині мікросфери, хімікати, що контактують із оболонкою, зовнішній тиск, вільне розширення або в матриці, тип матриці, швидкість нагрівання. Полімерний склад оболонки важливий, оскільки він визначає температуру склування та газопроникність оболонки. Газ усередині мікросфер визначає тиск усередині оболонки за заданої температури. Контакт із хімікатами може знизити температуру склування, і, таким чином, знизити температуру початку розкладання мікросфер. Хімікати також можуть впливати на бар'єрні властивості та збільшувати газопроникність, що призводить до меншого зниження щільності. Усередині матриці газопроникність може бути покращена за рахунок її бар'єрних властивостей. Якщо мікросфери знаходяться під тиском зовні, зниження тиску між внутрішньою і зовнішньою сторонами оболонки може призвести до більш високого початкового значення температури і меншого зниження щільності [5].

Для проведення експериментів була складена рецептура для виробництва гранул, яка містить: SBS каучук – як полімерну основу, полістирол, який регулює твердість та міцність готового виробу, олію парафінову - як пластифікатор, мінеральний наповнювач – кальцит – для посилення полімерної композиції, суперконцентрат пігменту та полімерні мікросфери від компанії AkzoNobel серії Expancel DU.

Мікросфери, які застосовувались, різняться за початковим діаметром і температурами початку терморозширення (T_{start}) та максимальною температурою терморозширення (T_{max}): **a** - діаметр 18 мкм, $T_{start} = 118-128$ С, $T_{max} = 172-187$ С, **b** - діаметр 28 мкм, $T_{start} = 119-129$ С, $T_{max} = 186-201$ С.

Виробник мікросфер пропонує наступні стадії технологічного процесу екструзії (рис. 2) [17]:

1. Приготування порошкової суміші.
2. Змішування порошкової суміші з 0,5-1 % відсотком олії. В результаті суміш матиме липку поверхню.
3. Додавання полімерних мікросфер.
4. На останньому етапі суміш подається через короткий екструдер із мінімальним зрушенням. Температура не повинна перевищувати 100–150°C, щоб уникнути розширення.

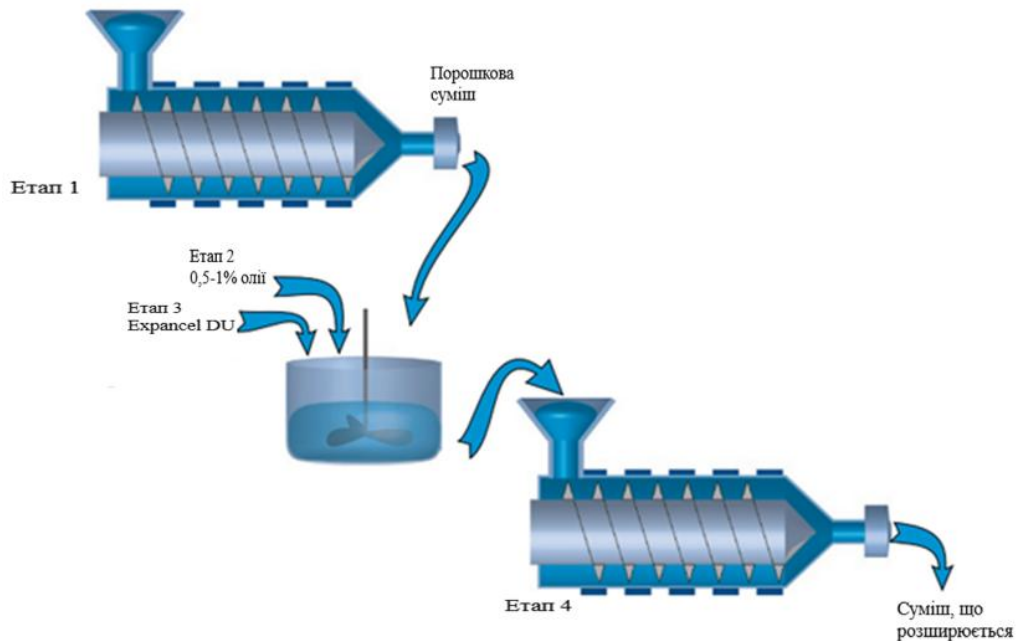


Рисунок 2 - Схема процесу екструзії з додаванням мікросфер

На відміну від даної технологічної схеми запропонована технологія відрізняється більш простим способом виробництва гранул та має низьку вартість.

Технологічний процес виробництва гранул складається з наступних етапів:

1. Приготування порошкової суміші з SBS каучук, полістиролу, мінерального наповнювача та парафінової олії у змішувачі.
2. Завантаження суміші до головного живильника екструдера та подача її в матеріальний циліндр двошнекового екструдера, для забезпечення якісної гомогенізації та пластикації суміші.
3. Додавання полімерних мікросфер боковим живильником в останню зону екструдера перед філь'єрою.
4. На останньому етапі розплав подається на філь'єру підводної різки гранул, тим самим різко охолоджуючи гранулу і не даючи мікросферам розширитись від падіння тиску.

Композиції ТПЕ в роботі були екстродовані в екструдері Dalite L/D=48, використовуючи температурний профіль для сумішей ТПЕ від 120°C до 130°C і оберти шнека 400 об/хв. Недотримання температурного профілю призводить до отримання гранул з низькою щільністю, що, в свою чергу, веде до проблем з переробкою таких гранул у готові вироби, а саме: не рівномірність завантаження плава у форму, різниця тиску в циліндрі литтєвої машини, пригари на готовому виробі і т.ін.

Розроблена технологія відрізняється наступними перевагами:

- автоматичне введення мікросфер, що запобігає їх пилінню та сприяє точному дозуванню;
- введення олії безпосередньо у полімерну композицію, на відміну від запропонованої виробником, де олія використовується для прилипання мікросфер, тобто в цьому випадку виходить композиція опудрена мікросферою, а в розробленій технології, мікросфера вводиться безпосередньо в композицію, що поліпшує рівномірний розподіл мікросфер в об'ємі гранули, і отже впливає на якість отриманих спінених виробів;
- не потребує додаткового обладнання, такого як змішувачі, дозатори олії, дозатори гранул, ваги.
- менші енергетичні та людські затрати.

Як вже було зазначено вище, в процесі виробництва гранул потрібен суворий контроль над фактичною температурою розплаву. Графіки залежності впливу температури на щільність гранул з додаванням 2% мікросфер (оптимальний вміст мікросфер, який було визначено на підставі попередньо проведених досліджень) наведені на рис. 3.

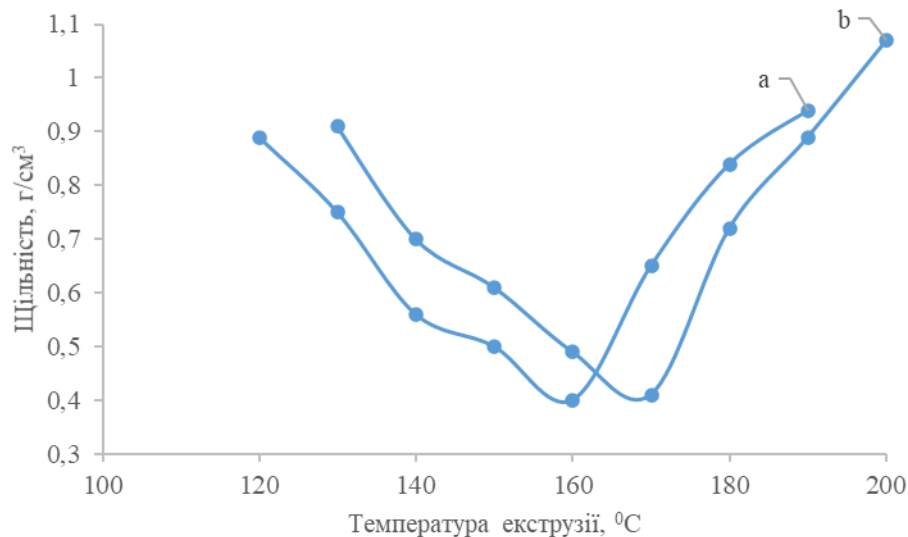


Рисунок 3 - Залежність впливу температури екструзії на щільність гранул

З даних рисунка видно, що наведена залежність має екстремальний характер. При підвищенні температури від 120 до 160 °C, для мікросфер типу **a** і від 130 до 170 °C для мікросфер типу **b**, відбувається зниження щільності гранул з 0,89 до 0,4 г/см³ та з 0,91 до 0,41 г/см³ відповідно. При подальшому підвищенні температури спостерігається підвищення щільності гранул, через руйнування мікросфер, і при температурах 190 - 200 °C мікросфери руйнуються повністю.

Таким чином можна зазначити, що мікросфери, які піддаються занадто високим температурам, з часом починають руйнуватися. Отже температура в екструдері не повинна перевищувати 160 - 170 °C, щоб уникнути руйнування мікросфер. Для отримання якісного продукту дуже важливо зберегти температуру маси не вище 120 °C - для мікросфер типу **a** і 130 °C - для типу **b**.

Висновки. В ході проведених досліджень було розроблено технологію виготовлення гранульованих ТПЕ на основі СБС каучуку, наповнених полімерними мікросферами, яка відрізняється простотою та не потребує значних людських та енергетичних витрат. Надані рекомендації для проведення процесу та визначено оптимальну температуру виробництва гранул. Показано, що мікросфери, які піддаються занадто високим температурам, з часом починають руйнуватися, що призводить до підвищення щільності матеріалів.

Методи обробки розроблених гранул ТПЕ, наповнених полімерними мікросферами, не потребують складного та вартісного обладнання та можуть здійснюватися на обладнанні, призначеному для виготовлення монолітних полімерних виробів.

Література

1. Microspheres/ Expander. URL: <https://www.zjshuntaitech.com/product/microspheres-expander.html>.
2. Thermoexpandable Microspheres. URL: <https://hy-titan.com/product/microsphere-expander/>.
3. F. Li, Q. Zhang, S. Jiao, Z. Sun. Preparation, characterization and foaming performance of thermally expandable microspheres. *Materials Research Express*, 2020. V. 7(11). P. 115302. DOI:10.1088/2053-1591/abc4b1.
4. S.-Z. Jiao, Z.-C. Sun, F.-R. Li, M.-J. Yan. Preparation and Application of Conductive Polyaniline-Coated Thermally Expandable Microspheres. *Polymers*, 2018. V. 11(1). P. 22. DOI:10.3390/polym11010022.
5. Expancel® microspheres. Lightweight filler and blowing agent all in one. URL: <https://www.nouryon.com/products/expancel-microspheres/>.
6. J. Glorioso, J. Burgess, J. Tang. Foam insulation made with expandable microspheres and methods. Pat. US20040176486A1. Pub. Date: 09.09.2004, 31p.
7. J. Glorioso, J. Burgess, J. Tang, V. Dimonie, A. Klein. Expandable microspheres for foam insulation and methods. US20050079352A1. Pub. Date: 14.04.2005, 31p.
8. Y. Kawaguchi, I. Daichi, Y. Kosaka. Thermally Expandable Microcapsules for Polymer Foaming-Relationship Between Expandability and Viscoelasticity. *Polymer Engineering and Science*, 2010. V. 50(4). P. 835 – 842. DOI:10.1002/pen.21595/.
9. M.-E. Lamm, K. Li, J. Atchley, S.-S. Shrestha, S.-M. Mahurin, D. Hun, T. Aytug. Tailorable thermoplastic insulation foam composites enabled by porous-shell hollow glass spheres and expandable thermoplastic microspheres. *Polymer*, 2023. V. 267. P. 125652. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125652>.

10. K.-S. Laverdure, R. Dotter. Polystyrene compositions and methods of making and using same. Pat. US20090030095A1. Pub. Date: 29.01.2009, 14 p.
11. C. Kiroğlu, N. Kızılcan. Production and characterization of thermoplastic elastomer foams based on the styrene–ethylene–butylene–styrene (SEBS) rubber and thermoplastic material. Open Chemistry. <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0084>.
12. TPE (thermoplastic elastomer) foamed master batch and preparation method thereof. Pat. CN105694484A, China. Date of Patent: 15.06.2018. <https://patents.google.com/patent/CN105694484A/en>.
13. Thermoplastic Elastomer (TPE): How to Select the Right Grade? URL: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/thermoplastic-elastomer>.
14. A. Ines, E.S.A. Dynasol. Foams with thermoplastic elastomer compounds: Advantages and opportunities. Rubber World, 2013. V. 249(1). P. 42-47.
15. H.-G. Pensel, A. Barz, A. Hopf, J. Bliedtner, K.-C. Danz. Investigations into the foaming behavior of ABS by means of granule extrusion using expandable microspheres. Discover Polymers, 2024. V. 1, article number 8, <https://doi.org/10.1007/s44347-024-00011-3>.
16. O. Deseke, J. Meyke, A. Pfeiffer. Process for the production of TPE foam profiles for the building and automotive industries. Pat. US5567370A. Pub. Date: 22.10.1996, 14 p.
17. Expancel® Microspheres in Thermoplastics. Application Guide. URL: www.expancel.com.

Foamed products made of thermoplastic elastomers using polymer microspheres are becoming increasingly widespread in the world market. Technologies used in industry concern the process of their foaming directly during the formation of products. But more interesting is the production of granules of thermoplastic elastomers filled with thermally expanding microspheres, which can be processed by all methods typical for thermoplastics, and form products of reduced density, already directly from granules containing a foaming agent. The complexity of the process is that the microspheres should not expand during the formation of granules, but retain a non-expanded shape upon cooling. Therefore, the work contains studies to determine the conditions for the production of granulated thermoplastic elastomers based on styrene-butadiene-styrene rubber filled with polymer microspheres, from which it is possible to produce low-density materials by injection molding, extrusion, thermoforming, etc. A technology for the production of granules has been developed, which is simple and does not require significant human and energy costs. The main difference of the developed technology is the introduction of paraffin oil directly into the polymer composition, in contrast to the technology proposed by the manufacturer of microspheres, where the oil is introduced after the composition is prepared and forms a sticky surface to which the microspheres adhere, thus obtaining a granule powdered with a microsphere. In the developed technology, microspheres are introduced directly into the composition, which improves their uniform distribution in the volume of the granule, and therefore affects the quality of the resulting foamed products. The optimal temperature for the production of granules has been determined. It has been shown that microspheres exposed to too high temperatures are beginning to collapse over time, which leads to an increase in the density of materials. The methods of processing the developed granules of thermoplastic elastomers filled with polymer microspheres do not require complex and expensive equipment and can be produced on equipment designed for the manufacture of monolithic polymer products.

Keywords: thermoplastic elastomers, thermally expanding microspheres, technology, granules, expansion temperature.

Римар Т.Е. – професор кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля;

Ковальов С.Л. - аспірант кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.