

В. М. КОРЖЕВА, Е. С. САВОСТЕЕНКО, А. И. ЗЕЛЕНСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ БЛОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА НА ЕГО ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

Специфической особенностью строения полимеров является наличие разнообразных надмолекулярных структур, определяющих в основном физико-механические свойства полимерных изделий. Образование надмолекулярных структур происходит при переработке полимеров в изделие и зависит от режимов и методов изготовления [1—3].

Существующие способы переработки не приводят к образованию оптимальных надмолекулярных структур. Термопласт для изготовления из него изделия должен быть переведен в вязкотекучее состояние и нагрет значительно выше его температуры плавления с тем, чтобы легко можно было бы отформировать изделие при литье, экструзии и др. Для сохранения размеров и формы термопласт в формующем устройстве должен быть охлажден до температуры значительно ниже его температуры плавления. В основном при переработке термопластов материал охлаждается очень быстро — в течение нескольких секунд. Естественно, при столь резком охлаждении расплава материал «закаливается», в нем возникают внутренние напряжения, свойственные всякому стеклообразному телу. Вместе с тем в полимере замораживается и та надмолекулярная структура, которая образовалась при повышенных температурах в начальной стадии охлаждения.

Таким образом, полимер после его переработки имеет внутренние напряжения и находится в метастабильном состоянии, в котором надмолекулярная структура его не соответствует нормальным температурам эксплуатации и не является оптимальной. Наличие внутренних напряжений и «замороженной» структуры приводит к потере изделиями формы (коробление) или даже разрушению (растрескивание) при воздействии допустимых внешних нагрузок, повышения температуры, воздействии химических реагентов. Это уменьшает сроки и ухудшает условия эксплуатации изделий.

Снятие внутренних напряжений и приведение структуры к термодинамически стабильному состоянию возможно лишь в случае чрезвычайно медленного охлаждения полимера, что затруднительно в принятых способах переработки, хотя в некоторых случаях и применяется, или же в повторном прогреве изделия при температурах, близких к температурам его размягчения с последующим медленным охлаждением. Процесс повторного прогрева изделий известен как процесс термообработки.

В последнее время вопросу термообработки изделий из полимеров уделяется большое внимание, причем в основном исследуются кристаллизующиеся полимеры. Поведение аморфных полимеров при термообработке изучено недостаточно [4—6].

Нами исследовалось влияние термообработки аморфного полимера — блочного полистирола — на изменение его физико-механических свойств. В работах [7, 8] показано, что при термообработке изделий из

блочного полистирола при температуре 80°C в течение 2 ч в них почти полностью снимаются внутренние напряжения, прочность и температура размягчения повышается.

Таблица 1

Влияние термообработки на прочностные свойства блочного полистирола

Показатели прочности	Термообработка при 80° в течение			
	0 час	2 час	5 час	10 час
Уд. вязкость, $\text{кгс}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	17,7	15,2	14,7	15,0
Предел прочности при статическом изгибе, $\text{кгс}/\text{см}^2$	470,08	854,10	827,00	798,88
Твердость по Бринеллю, $\text{кгс}/\text{см}^2$	7,26	8,77	7,80	8,13

С целью выяснения влияния термообработки на изменение структуры блочного полистирола нами были подвергнуты нагреву образцы в виде балочек размером $55 \times 5 \times 5$ мм, отлитых на литейной машине ТП-32. Балочки имели литник, расположенный в средней части образца. Термообработка изделий из блочного полистирола проводилась в термощкафу при экспериментально подобранной температуре 80°C [7]. Наилучшим режимом термообработки является следующий: загрузка образцов в шкаф при температуре термообработки и охлаждение их после соответствующей выдержки со скоростью 2° в 1 мин. Время выдержки при термообработке было различным: 2, 5 и 10 ч. Прочностные свойства нетермообработанных и термообработанных образцов приведены в табл. 1. Термообработка повышает прочностные свойства полистирола, причем оптимальное время находится в пределах 2—5 ч. Длительная выдержка в пределах 10 ч приводит к некоторому уменьшению прочности против наибольшей, однако предел прочности при статическом изгибе остается значительно выше, чем у нетермообработанного образца.

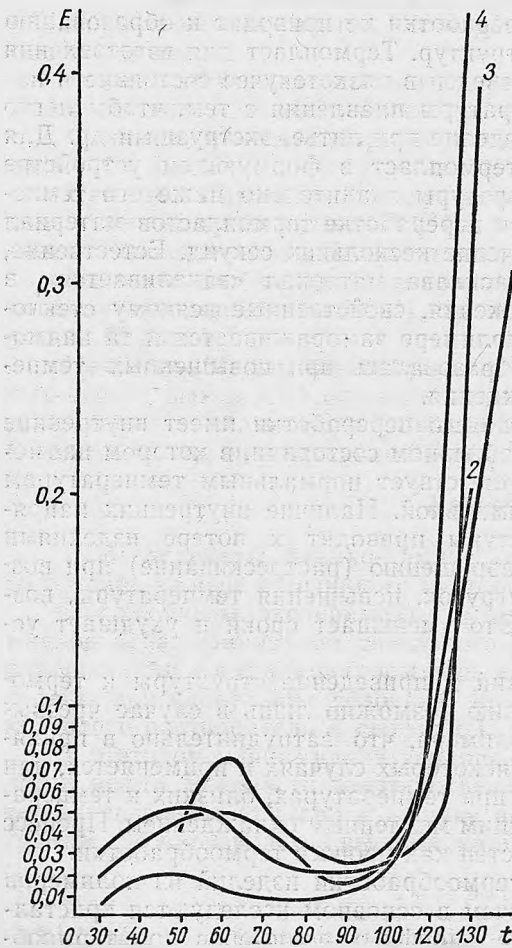


Рис. 1. Термомеханические кривые блочного полистирола, термообработанного при температуре 80° и выдержке в течение 0 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 (4) ч.

Происходящее упорядочение структуры полистирола при термообработке подтвер-

ждается изменением характера термомеханических кривых, снятых для нетермообработанных и термообработанных образцов при определенном времени выдержки (рис. 1). На термомеханической кривой нетермообработанного образца имеется ясно выраженный максимум при температуре 60° , после которого нагрев образца до температуры стеклования ($\sim 90^\circ$) сопровождается уменьшением относительных деформаций. Уменьшение деформации указывает на то, что

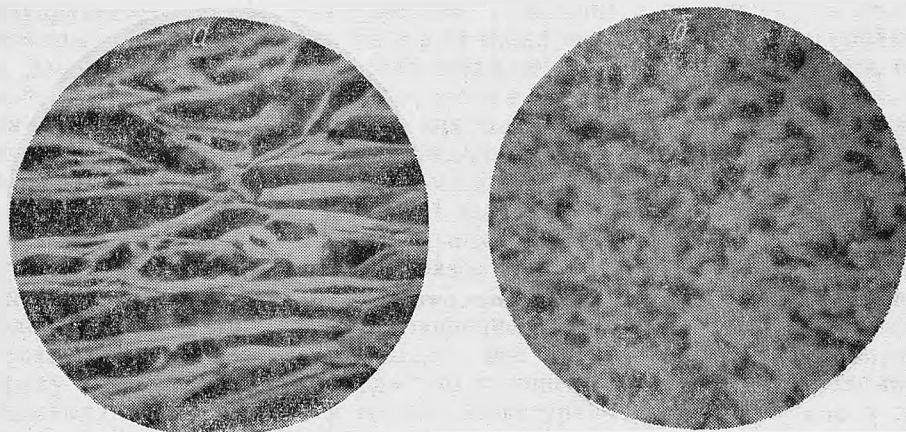


Рис. 2. Нетермообработанный полистирол:
а — центр образца; б — край образца

в полимере происходит упорядочение структур. Максимально процесс упорядочения может произойти при температурах вблизи температуры стеклования, что подтверждено опытным подбором оптимальной темпе-

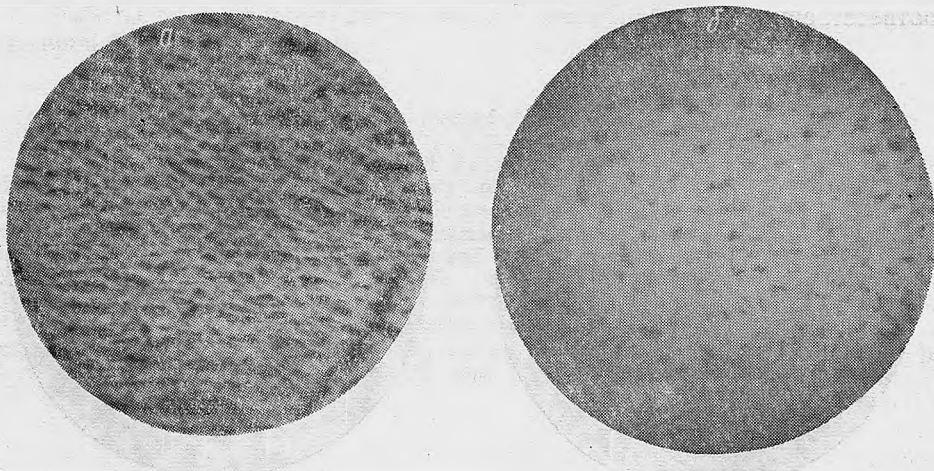


Рис. 3. Образец, выдержанный при температуре 80° в течение 2 ч:
а — центр образца; б — край образца

ратуры отжига — 80° . При нагреве выше 80° образец заметно изменяет свою форму, коробится. При этом интервал размягчения носит размытый характер, свойственный аморфному полимеру. С увеличением выдержки при термообработке характер термомеханической кривой изменяется: явно выраженный максимум сглаживается, относительные деформации

значительно ниже за счет упорядочения структуры полимера. Участок перехода более резкий, температура стеклования повышается до 100° . Вид кривой до температуры стеклования и менее выраженный наклон ветви кривой после нее похожи на термомеханическую кривую изотактического кристаллического полистирола [9]. Изменение надмолекулярных структур видно на приведенных микрофотографиях (рис. 2—5), снятых с протравленных в ацетоне поверхностей образцов на микроско-

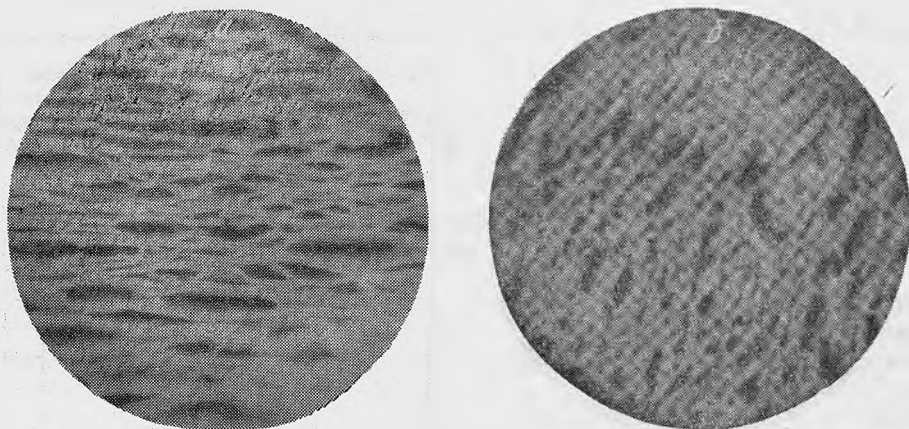


Рис. 4. Образец, выдержанный при температуре 80° в течение 5 ч, поляризованный свет 500^{\times} :

a — центр образца, *б* — край образца

пе МИМ-7 в поляризованном свете при увеличении 500. На рис. 2*a*—5*a* снят средний участок образца вблизи литника, на рис. 2*б*—5*б*—участок, удаленный от литника вблизи, края образца при выдержках 2, 5 и 10 ч соответственно.

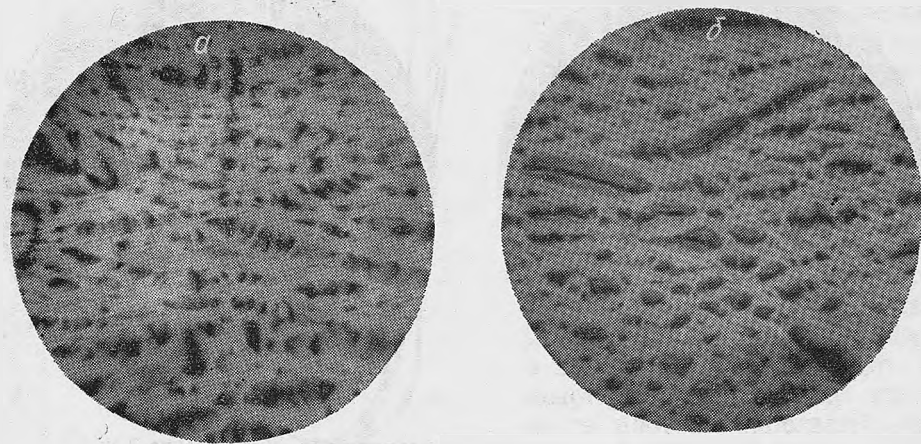


Рис. 5. Образец, термообработанный при температуре 80° в течение 10 ч:

a — центр образца, *б* — край образца

Нетермообработанный образец в центре имеет довольно крупные образования, ориентированные по направлению течения полимера в форме, — от центра к краю (см. рис. 2*a*). В крайних частях образца под действием силы давления при литье образования сворачиваются (см.

рис. 2б). При нагреве при температуре 80° во время термообработки происходит перестройка структуры. После 2-часовой выдержки как в центре, так и в крайних частях образца (см. рис. 3) крупные образования исчезают из-за их деструкции на ряд мелких, вытянутых образований. В крайних частях образца намечается такая же направленность образований, как и в центре. С увеличением выдержки термообработки (см. рис. 4) вначале происходит укрупнение более мелких образований (5 ч выдержки) до определенных размеров, а затем дальнейшее их разукрупнение на ряд более мелких. При этом направленность, вид и размеры образований в центре и в крайних частях образца сравниваются. Вместе с тем суммарное количество образований увеличивается, образования представляют собой области с более упорядоченной и плотно упакованной структурой из мелких надмолекулярных структур. Рост таких крупных образований происходит за счет неупорядоченных областей. Поскольку наблюдаемые вытянутые образования имеют размеры по ширине порядка в среднем 1 мк, каждое из них состоит из тысяч микромолекул, сложенных в отдельные мелкие надмолекулярные структуры. Наличие таких больших образований и возможности их возникновения из неупорядоченных областей, где, видимо, имеются мелкие надмолекулярные структуры, разукрупнение этих образований и взаимный переход в другие, более крупные, — все это ставит вопрос о том, что наряду с термином «структура» по отношению к строению полимера следовало бы употребить и термин «текстура» — сложение массы полимера.

Выводы

При термообработке изменяется общее строение полимера, причем вид и размеры образований по всей массе его сравниваются. Этот процесс наряду с общим увеличением прочностных свойств полимерного изделия приводит к его изотропности.

Работы по исследованию влияния термообработки на свойства полимеров будут продолжены.

Литература

- [1] В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., 1967, 24. [2] Т.И. Соголова. Механика полимеров, 1, 5 (1965). [3] Е. Л. Виноградская, Г. А. Молчанова, Б. Я. Тарасов. Механика полимеров, 2, 9 (1965). [4] Е. И. Наливайко, А. Г. Сирота. Пластические массы, 2, 13 (1968). [5] Т. Ф. Квятковская, В. В. Лапшин, М. С. Алутин. Пластические массы, 2, 53 (1968). [6] К. А. Москатов. Термическая обработка пластмасс, 3. М., 1966. [7] Н. М. Дашко, А. И. Зеленский. Промышленность Белоруссии, 10, 61 (1967). [8] А. И. Зеленский, Н. М. Дашко, М. Л. Лунгена. Улучшение физико-механических свойств изделий из полистирола в результате термообработки. Листок технической информации ИНТИП. Минск, 1967 [9] А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. М., 1963.