

А. И. Зеленский, Е. С. Савостеенко, А. В. Сизук

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И РЕЖИМОВ ПЕРЕРАБОТКИ НА СВОЙСТВА СУСПЕНЗИОННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Большой практический и научный интерес представляет исследование свойств наполненного полистирола. В ряде работ (1—3) показано, что наполнение полимеров — один из способов регулирования надмолекулярной структуры полимеров и, следовательно, их физико-механических свойств. Вместе с тем исследователи [4—5] подчеркивают, что образование надмолекулярных структур в полимерах является многоступенчатым процессом, определяющимся также параметрами технологического процесса их переработки.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния наполнителей и способа их введения на физико-механические свойства суспензионного полистирола, а также влияния режима последующей термообработки на свойства полученных композиций.

Исследование проводилось в следующем порядке. Прежде всего учитывалось, что физико-механические свойства полимеров, наполненных химически инертными наполнителями, зависят не только от свойств исходных материалов, но и от адгезии полимера с наполнителем.

Так как одним из способов увеличения адгезии является температурный режим смещения полимера с наполнителем, то подбор режима смещения был осуществлен путем определения краевого угла смачивания наполнителя расплавом полимера, на основании которого найден интервал температур, в котором смачиваемость наполнителя расплавом полимера наибольшая.

Прибор для определения краевого угла смачивания состоит из источника света, трубчатой печи, системы линз, зеркала и экрана.

С помощью пучка света, системы линз и отражающего зеркала изображение испытуемого образца в виде гранулы полимера, помещенной на поверхность таблетки из наполнителя, проектировалась на экран. Температура печи постепенно поднималась, гранула полимера плавилась, принимая определенную форму и образуя на границе соприкосновения с поверхностью таблетки соответствующий краевой угол смачивания. Изменение изображения расплавленной капли полистирола зарисовывалось на лист бумаги (экран) через интервалы температур в 10° с момента начала плавления гранулы до 230° . По зарисованным изображениям измерялось изменение краевого угла смачивания полистирола к наполнителю с помощью оптического угломера (табл. 1).

На основании полученных данных для наполнителей — аэросила БС-50, асбеста К-6-30, стеклопорошка бесщелочного бороалюмосиликатного — интервал температур 220 — 230° был принят оптимальным температурным режимом смешивания, при котором проявляется наибольшая сила адгезии полимера к наполнителю (угол смачивания при этом минимальный).

Зависимость угла смачивания между расплавом полимера и наполнителем от температуры

Наполнитель	Температура, °С							
	160	170	180	190	200	210	220	230
Асбест К-6-30	90	90	95,8	92	88,44	54,56	34,85	31,59
Аэросил БС-50	80,6	76,7	118,6	126,8	98,88	61,86	44,65	31,8
Стеклопорошок	88,6	88,2	79,9	90,9	102,85	74,86	61,78	45,38

Наполнитель смешивался с полимером на лабораторном экструдере. Соотношение L/D равно 30 : 1 при диаметре шнека 20 мм. Скорость вращения шнека 75—80 об/мин. Были приготовлены композиции: полистирол ПС-С+стеклопорошок (1,10, 20 вес. %); ПС-С+асбест (1,10, 20 вес. %); ПС-С+аэросил (0,5; 1; 10 вес. %) при подобранном оптимальном режиме 220—230°.

Для определения влияния режима смешения на свойства полученных композиций смешение композиций ПС-С+10% стеклопорошка проводилось при двух температурных режимах: оптимальном (при 220—230°) и общепринятом (при 180—190°).

Следующим этапом нашего исследования явился выбор оптимального температурного режима литья под давлением с помощью градиентной печи.

Градиентная печь представляет собой трубчатую печь с длиной обогреваемой кварцевой трубки 45 см и диаметром поперечного сечения 24—30 мм, на которую намотана нихромовая проволока с сечением 0,31 мм, так что расстояние между отдельными витками постепенно увеличивается от 1 до 25 мм. Сверху кварцевая трубка изолируется асбестовой бумагой и кожухом, представляющим собой кварцевую трубку с диаметром в 2 раза большим диаметра внутренней трубки (60 мм). Благодаря плохой проводимости тепла обогреваемой трубки и ее хорошей изоляции с наружной стороны обогрев в каждой точке по длине носит локальный характер, и температура градиентной печи во всех точках по длине постоянна в определенном интервале температур при постоянном напряжении в цепи.

Предварительно из полученных композиций были изготовлены прутки диаметром 2 мм на приборе ИИРТ при $T=190^\circ$ и грузе 5 кг. Прутики помещались в градиентную печь и выдерживались в интервале температур 125—240° в течение 10—15 мин. При этом учитывалось максимальное время пребывания материала в зоне обогрева при переработке.

За оптимальную температуру переработки принимался интервал температур, в котором происходило наибольшее утолщение прутка, что свидетельствует о наибольшей величине когезии материала в данном интервале температур. Согласно эксперименту, приняты следующие температурные режимы литья под давлением: для композиций ПС-С+асбест—180—190°; ПС-С+аэросил — 180—190°; ПС-С+стеклопорошок — 190—200°.

Литье деталей проводилось на машине ТП-32 при давлении 48 кгс/см². Время выдержки под давлением и время выдержки при охлаждении составило соответственно 12 и 15 сек.

Оптимальная температура термообработки определялась также в градиентной печи на стандартных брусках размером 55×6×4 мм, отлитых на машине ТП-32. Нагрев печи проводился со скоростью 1—2° С/мин с выдержкой при заданной температуре 3 ч и медленном охлаждении вместе с печью со скоростью 0,5—1°С/мин. Термообработанные образцы подвергались испытанию на ударную вязкость в соответствии с ГОСТ 4647—62.

За оптимальный температурный интервал термообработки был принят такой, при котором изделие не деформировалось и в котором значения ударной вязкости были наибольшими.

Оптимальный интервал термообработки — температуры в пределах 70—90°.

Для определения оптимальной температуры термообработки стандартные образцы композиций: полистирол — асбест (1, 10, 20 вес. %); полистирол — аэросил (0,5; 1; 10 вес. %); полистирол — стеклопорошок (1, 10, 20 вес. %), смешанных при температуре 220—230°, и для сравнения ПС-С+стеклопорошок (10 вес. %), смешанные при температуре 180—190°, подвергались термообработке в сушильном шкафу при температурах 70, 75, 80, 85, 90 ± 0,5° с продолжительностью 1, 2, 3, 4 и 6 ч в суховоздушной среде. После загрузки образцов шкаф нагревался со скоростью 1—2°С/мин.

Время начала термообработки считалось с момента достижения установленной для термообработки температуры. После выдержки образцов при определенной температуре они медленно охлаждались вместе со шкафом со скоростью 0,5—1°С/мин.

При визуальном осмотре термообработанных образцов в интервале 70—90° заметной деформации не наблюдалось.

При введении аэросила в количестве 0,5 вес. % увеличивался предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ на 5%, а значения ударной вязкости a на 4,5% по сравнению с ненаполненным полистиролом ($\sigma_{сж}$ ПС-Ц-1543,8 кГс/см²; $Q_{ж-с} = 8,27$ кГс/см²). Введение 10%-ного стеклопорошка увеличивает ударную вязкость на 24% по сравнению с ненаполненным полистиролом.

Введение наполнителя в полистирол во всех случаях вызывает увеличение его твердости H . Очевидно, при введении наполнителей происходит образование надмолекулярной структуры, наиболее благоприятно влияющей на ряд физико-механических свойств. Незначительное уменьшение предела прочности при растяжении σ_r и предела прочности при статическом изгибе $\sigma_{из}$ у композиции ПС-С+0,5% аэросила объясняется заменой части контактов типа полимер — полимер контактом типа полимер — наполнитель.

Введение аэросила 1, 10 вес. %, стеклопорошка 20 вес. %, асбеста, как правило, уменьшает целый ряд физико-механических свойств: предел прочности при растяжении и сжатии, ударную вязкость, предел прочности при статическом изгибе. Очевидно, это обусловлено нарушением целостности контактов полимер — полимер, образованием более рыхлой структуры в межфазном слое.

Результаты испытаний по выявлению влияния режима смешения композиций на свойства готовых изделий подтвердили, что весьма важным фактором, определяющим возможность структурообразования в наполненных полимерах, является полное смачивание всей поверхности наполнителя полимером, не менее важно придание расплаву полимера такой подвижности, чтобы силы адгезии могли полностью проявиться.

У композиции ПС-С+10% стеклопорошка, полученной при оптимальном режиме смешения (220—230°) ряд свойств выше, чем у этой же композиции, смешанной при температуре 180—190°: σ_r на 8,5%; $\sigma_{из}$ на 7 и $H_{из}$ на 3% (табл. 2).

Если предел прочности при сжатии несколько выше у композиции, полученной смешением при температуре 180—190°, а значения ударной вязкости мало отличаются друг от друга, то последующая термообработка вызывает увеличение $\sigma_{сж}$ на 17%, а значения a на 50% у композиции, полученной при оптимальном режиме смешения, в то время как термообработка вызывает увеличение $\sigma_{сж}$ на 7%, а значения a на 19%

у композиции, полученной при режиме смешения, отличном от оптимального, т. е. 180—190°. (Режимы термообработки оптимальные).

Следовательно, режим смешения влияет не только на физико-механические свойства полученных образцов, но и на эффективность проведения последующих стадий тепловой обработки наполненных полимеров.

Таблица 2

Зависимость физико-механических свойств композиции от режима смешения

Физико-механические свойства	Режим смешения	
	180—190°	220—230°
σ_p , кг/см ²	498	541
σ_H , кгс/см ²	554	593
H , кгс/мм ²	3,4	3,51
$\sigma_{сж}$, кг/см ²	1547	1499
a , $\frac{\text{кгс}\cdot\text{см}}{\text{см}^2}$	10,9	10,3

Термообработка готовых изделий как заключительный этап теплового воздействия на полимер оказала значительное влияние на физико-механические свойства изделий. Это подтвердили проведенные испытания физико-механических свойств нетермообработанных образцов и образцов, подвергшихся термообработке, из полистирола и композиций на его основе.

Термообработка при оптимальном режиме приводит, очевидно, к образованию более совершенных форм надмолекулярных структур, в результате чего наблюдается увеличение ряда физико-механических свойств (табл. 3).

Таблица 3

Влияние термообработки на физико-механические свойства образцов

Материал	Режим термообработки		Физико-механические свойства у нетермообработанных образцов	Увеличение значения свойств при оптимальном режиме термообработки, %
	t°	τ		
Полистирол ПС-С	70	4	$\sigma_{сж}=1544$ кгс/см ² $H=3,9$ кгс/мм ² $a=8,3$ кгс·см/см ²	5,8 18 33
ПС-С+0,5 % аэросила	85	1	$a=11,9$ кгс·см/см ²	34
ПС-С+1 % аэросила	85	2	$\sigma_{сж}=1385$ кгс/см ² $a=8,47$ кгс·см/см ² $H=4,2$ кгс/мм ²	13 3 15
ПС-С+10 % аэросила	80	6	$\sigma_p=287$ кгс/см ² $\sigma_{сж}=1497$ кгс/см ² $a=4$ кгс·см/см ² $H=5$ кгс/мм ²	7 10 8,7 21
ПС-С+1 % стеклопорошка	90	4	$\sigma_H=607$ кгс/см ² $\sigma_{сж}=1561$ кгс/см ² $a=6,78$ кгс·см/см ² $H=3,39$ кгс/мм ²	22 10 42,3 15,4
ПС-С+10% стеклопорошка	70	6	$\sigma_{сж}=1499$ кгс/см ² $H=3,47$ кгс/мм ²	4,7 5,8
ПС-С+20% стеклопорошка	85	6	$\sigma_H=533$ кгс/см ² $\sigma_{сж}=1527$ кгс/см ² $H=3,6$ кгс/мм ²	29,2 3,3 3

Примечание. Скорость нагрева — 2—2°C/мин, скорость охлаждения 0,5—1°C/мин.

Кроме того, термообработка действует как фактор, снимающий внутренние напряжения. Поэтому с целью подтверждения правильности выбора режима термообработки была определена стойкость к растрескиванию [4]. Брусочки, изготовленные из композиций, термообработанные и нетермообработанные, выдерживались в керосине 10—15 мин, а затем промывались в этиловом спирте и воде. После высушивания они рассматривались под микроскопом МИМ-7 с увеличением 500.

Оказалось, что для композиции ПС-С + асбест при целом ряде режимов термообработки наблюдается появление микротрещин в торцевой поверхности, что ухудшает свойства этой композиции.

Результаты проведенных исследований показали, что для всех остальных композиций микротрещин в торце и на поверхности не обнаружено.

Термообработка изделий, полученных из этих композиций, приводит к снятию внутренних напряжений, следовательно, устраняется возможность самопроизвольного растрескивания деталей с течением времени. Это в конечном счете ведет к увеличению долговечности, повышению качества деталей из пластмасс.

Выводы

1. Исследовано влияние наполнителей — стеклопорошка, аэросила, асбеста — на свойства полистирола, режима смешения и термообработки — на свойства полученных композиций.

2. Разработана методика подбора режима смешения композиций полимер — наполнитель методом изменения краевого угла смачивания между расплавом полимера и наполнителем от температуры.

3. Наполнение суспензионного полистирола марки ПС-С целесообразно аэросилом в количестве 0,5 вес.%, стеклопорошком — до 10 вес.%. Режим смешения композиций 220—230°.

Более высокий процент наполнения этими же наполнителями следует применять для деталей, требующих значительного повышения твердости, но не несущих больших нагрузок.

Наполнение полистирола асбестом нецелесообразно, так как в готовых деталях наблюдается появление микротрещин. Детали, изготовленные из этой композиции, имеют темный цвет.

4. Термообработка улучшает ряд физико-механических свойств изделий из композиций ПС-С + стеклопорошок, ПС-С + аэросил.

Литература

- [1] В. А. Каргин. Современные проблемы науки о полимерах. М., 1962. [2] Т. И. Соголова. Механика полимеров, 5 (1966). [3] Т. И. Соголова. Механика полимеров, 1 (1965). [4] Н. Я. Кестельман. Термическая обработка полимерных материалов в машиностроении. М., 1968. [5] К. А. Москатов. Термическая обработка пластмасс. М., 1966.