

УДК 678.029.46

О. В. Карманова, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);**М. С. Щербакова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);**Е. М. Борисовская**, аспирант (ВГУИТ);**Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ

Проведены исследования механических и оптических свойств полиметилметакрилатов, в том числе при добавлении вторичного сырья. Показана принципиальная возможность использования вторичных материалов при производстве изделий из ПММА. Установлено, что оптические свойства ухудшаются при введении вторичного ПММА более 10%.

Study of the mechanical and optical properties of PMMA, including the addition of recycled materials, have been conducted. The possibility of using recycled materials in the manufacture of products made of PMMA was shown. Found that the optical properties deteriorate with the introduction of secondary PMMA over 10%.

Введение. Полиметилметакрилат (ПММА), так называемое оргстекло, получаемый полимеризацией метилметакрилата или сополимеризацией его с другими мономерами акрилового ряда, отличается исключительно высокой прозрачностью, высокой температурой размягчения (90–140°C), хорошими механическими свойствами, которые могут существенно возрастать при вытяжке. Оргстекло обычно имеет хорошую стойкость к старению, т. е. механические свойства и светопропускание оргстекла практически не изменяются с течением времени под воздействием ультрафиолетовых лучей и атмосферного воздействия, поэтому изделия из оргстекла не требуют дополнительной защиты от УФ-излучения. Светопропускание оргстекла составляет до 92% видимого света, что больше, чем у любого другого полимерного материала [1]. Для цветного оргстекла при длительной наружной эксплуатации возможно изменение цвета в той или иной степени в зависимости от конкретного цвета и производителя материала. Основной эксплуатационный недостаток полиметилметакрилата – поверхностное растрескивание под действием механического напряжения в присутствии кислорода. На начальных стадиях этого процесса оно проявляется как помутнение («синева») материала, затем происходит рост трещин вплоть до разрушения изделия. Основными способами борьбы с микрорастрескиванием («серебрением») являются пластификация и ориентационная вытяжка полиметилметакрилата. При этом улучшается и комплекс прочностных характеристик.

Основная часть. Самый распространенный метод переработки ПММА – литье под давлением. На физико-механические и оптические свойства изделия влияют технологические па-

раметры, такие как температура расплава, длительность инъекции расплава, длительность подпитки пресс-формы (выдержка под давлением), температура пресс-формы и продолжительность охлаждения [2–3].

Влияние температуры расплава на величину литьевой усадки проявляется весьма неоднозначно. С определенной долей приближения можно сказать, что у аморфных полимеров (к таким относится ПММА) усадка несколько понижается с увеличением температуры. Возможно, что наблюдаемый эффект – следствие структурных изменений в полимере, происходящих при изменении длительности его пребывания в расплаве.

Температура пресс-формы – это наиболее важный параметр, который определяет не только качество и долговечность изделия, но и длительность цикла.

Термопласт ПММА имеет невысокую термостабильность и очень чувствителен к перегреву и перепаду температур пресс-формы.

В зависимости от метода и параметров процесса переработки в широких пределах могут изменяться характеристики светорассеяния одного и того же полимера. Сравнение блока ПММА, полученного полимеризацией в форме, с аналогичным по конфигурации блоком, изготовленным литьем под давлением, показало, что в последнем наряду с высоким значением двулучепреломления наблюдается резкое уменьшение оптической однородности, и он обладает повышенным светорассеянием. Величина светорассеяния в отливках из ПММА уменьшается с повышением температуры литья и возрастает с повышением температуры формы. Светопропускание образцов, полученных полимеризацией в форме, в 1,5–2,0 раза выше, чем отлитых под давлением.

Основные свойства материалов

Свойства	Метод тестирования	Acrytex CM-205	PlexiglaX 8N
ПТР, 230°C, 3,8 г, г/10 мин	ASTM D1238	1,8	–
Плотность, 23/23°C, г/см ³	ASTM D792	1,19	1,19
Водопоглощение, 24 ч при 23°C, %	ASTM D570	0,3	0,3
Прочность на изгиб, МПа	ASTM D790	110	115
Светопропускание, толщина 3 мм, %	ASTM D1003	92	92
Усадка при литье, %	ASTM D955	0,2–0,6	–
Относительное удлинение на предел текучести, 23°C, %	ASTM D638	5	5,5

На оптические свойства изделия при переработке ПММА влияют следующие факторы:

- впрыск расплава в холодную пресс-форму: температура пресс-формы должна быть стабильна и держать температуру около 60°C;
- недосушенный материал: используемая температура сушки на производстве ПММА 70–80°C в течении 2–3 ч;

- попадание посторонних включений, второго материала ПММА, полимерной пыли.

По физико-механическим характеристикам литое и экструзионное органическое стекло мало отличаются друг от друга – оба вида имеют достаточно высокие значения прочности при разрыве, ударостойкости, теплостойкости и влажностойкости. Вместе с тем литое оргстекло обладает более высоким качеством поверхности и оптической прозрачности, оно более ударопрочное и термостойкое, имеет лучшую химическую стойкость, лучше полируется. Кроме этого, литое оргстекло по сравнению с экструзионным оргстеклом имеет следующие особенности: более высокие температуры и более широкий температурный диапазон при термоформовании – примерно 150–190°C (вместо 150–170°C у экструзионного стекла); характеризуется изотропной реакцией на нагревание при усадке в 2% (вместо 6% у экструзионного стекла) во все направления, тогда как экструзия приводит к усадке различной степени в зависимости от толщины оргстекла и направления экструзии; меньше влияние концентраторов напряжений; меньше способность к склеиванию. Экструзионное оргстекло при повышенной температуре обладает большей пластичностью, что обуславливает более точное воспроизведение формы при сложной формовке.

Наилучшим методом получения изделий оптического назначения считается полимеризация в форме с оптическими поверхностями [4]. Данным методом изготавливают очковые и контактные линзы, зеркала, листы, стержни и т. п. При этом можно добиться минимальных значений внутренних напряжений и оптической неоднородности в деталях, а также отсутствия

окрашивания, высокого качества поверхностей деталей, которое определяется исключительно качеством поверхностей полимеризационной формы. При изготовлении полимерных линз за контрольные параметры принимают их фокусное расстояние и разрешающую способность. Однако полимеризация в форме отличается большой длительностью, вследствие чего применяется главным образом для получения изделий очень ответственного назначения.

Исследуемые материалы ПММА двух марок PlexiglaX 8N и Acrytex CM-205 близки по свойствам (см. таблицу) и при переходе с одного материала на другой в производстве того или иного вида изделий технологические параметры не изменяются. Следует отметить, что Acrytex CM-205 является более эластичным и меньше подвержен растрескиванию.

Оптические дефекты в органических стеклах могут возникать и усиливаться после их нагревания при формовании или ориентации [1]. Это явление, называемое оптической не-термостойкостью, вызвано неоднородностью процесса полимеризации при получении листов органического стекла. В результате различий в скорости реакции на отдельных участках полимеризующейся массы возникают и замораживаются внутренние напряжения, которые при прогреве при температурах выше температуры размягчения вызывают деформации органического стекла, приводящие к появлению оптических дефектов. Снижение оптического качества может происходить и при механической обработке органических стекол например, тепло, выделяющееся при осуществлении полировки, может привести к неоднородному расширению полимера.

При литье ПММА под давлением процесс необходимо проводить в строго заданных условиях, задавая температуру расплава материала T_p , температуру формы T_f и объемную скорость впрыска Q (или время заполнения). Ориентировочные режимы литья под давлением: температура расплава 200–230°C, формы 40–80°C, удельное давление литья 100–160 МПа, разность

температур цилиндра между соседними зонами 5–10°C. Температура изделия в момент извлечения из формы должна быть не выше температуры стеклования ($T_{\text{И}} \leq T_{\text{С}}$), которая составляет 90–110°C в зависимости от марки, чтобы обеспечивалась достаточная жесткость изделий при раскрытии формы. Температура формы в соотношении с температурой расплава ($T_{\text{р}} - T_{\text{ф}}$) влияет на скорость охлаждения расплава, поступающего в форму. Это сказывается на ориентации полимеров в поверхностном слое при заполнении формы, а следовательно, и на прочностных характеристиках изделия. К релаксации внутренних напряжений и улучшению оптической однородности приводит термообработка литых полимерных образцов при температуре, которая ниже $T_{\text{с}}$ полимера. Напряжения в деталях из ПММА снижаются при длительном отжиге (кондиционировании) при 50–80°C в течение нескольких часов.

В ходе изучения влияние параметров процесса литья под давлением на оптические свойства получаемых деталей установлено, что разброс показателя преломления от среднеарифметического значения для ПММА в гранулах и деталях составляет до $5 \cdot 10^{-4}$. В процессе переработки оптическая однородность ПММА значительно ухудшается, что также объясняется ориентацией макромолекул, внутренними напряжениями, возникающими при литье.

При изготовлении деталей из термопласта ПММА образуется большое количество вторичного материала, который не добавляется к первичному материалу даже в количестве 10%, так как это приводит к недопустимому дефекту – мутность детали.

Проведены исследования свойств ПММА при добавлении к нему 7–9% вторичного материала, который измельчали в дробилке с низкими оборотами, после чего он подавался в бункер машины к первичному сырью. Полученные детали имели степень помутнения в допустимых пределах.

В ходе испытаний изделий с вторичным ПММА было выявлено, что в отдельных деталях

появляются черные вкрапления, что недопустимо при изготовлении изделий со светопропусканием ≈ 80 –90%. Данный дефект не удалось устранить технологически путем уменьшения температуры литья и скорости впрыска, продувки дробилки для исключения попадания посторонних материалов и т. д. По нашему мнению, это связано со структурной неоднородностью ПММА, в частности, с так называемой «сыпью». Данным термином обозначают мелкие бугорки и впадины, появляющиеся на поверхности органических стекол после нагревания при температуре, которая на 20–30°C превышает $T_{\text{с}}$ полимера. Одна из причин данного дефекта – механические загрязнения (неорганические примеси), которые содержатся в исходном мономере и являются центрами образования «сыпи». Они появляются в ПММА на стадии его синтеза и выделения.

Заключение. В ходе изучения механических и оптических свойств ПММА установлено, что имеется принципиальная возможность использования в технологии отдельных изделий вторичного ПММА и требуется проведение дополнительных исследований.

Литература

1. Серов, В. Н. Полимерные оптические материалы / В. Н. Серов. – М.: НОТ, 2011. – 384 с.
2. Сглаживание наношероховатостей поверхности полиметилметакрилата вакуумным ультрафиолетом / Р. В. Лапшин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования (МАИК). – 2010. – № 1. – С. 5–16.
3. Бейдер, Э. Я. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике / Э. Я. Бейдер // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 30–44
4. Павлюченко, В. Н. Новый материал для контактных линз / В. Н. Павлюченко // Наука в Сибири. – 2005. – № 5. – С. 6.

Поступила 05.03.2013