

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

I. ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ОБРАЗЦОВ

С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман

Процесс превращения порошков или гранул полимеров в однородный монолитный материал играет важную роль в переработке пластических масс, в частности термопластов. Подобные процессы составляют основу технологии прессования, а также имеют место, например, в материальном цилиндре литьевой машины или в сжимающей секции экструзионной машины. Помимо этого, превращение порошка полимера в монолитный материал очень важно в технологии напыления пластмасс.

Несмотря на очевидное практическое значение, этот процесс мало известен с физико-химической стороны. Уплотнение порошков полимеров изучалось Джилмором, Спенсером и Уайли [1] только с точки зрения механики процесса. В работе Гориной, Каргина, Козлова и Котрелова [2] рассматривался процесс таблетирования, однако исследование ограничивалось выбором оптимального давления и продолжительности прессования при низкой температуре (холодное таблетирование).

Некоторые закономерности совместного действия давления и температуры при прессовании порошкообразных полимеров показаны в работе Игонина, Овчинникова и Аржакова [3], а именно — область температур и давлений, в которой возможно получение прозрачных образцов при прессовании порошков полиметилметакрилата, поливинилхлорида и полистирола. Слияние отдельных зерен полимера в блок в этих условиях авторы назвали аутогезией или самослизанием частиц полимера.

Более подробные исследования поведения порошков полимеров при совместном воздействии давления и температуры показали, что термин «самослизание» недостаточно отражает сущность указанного явления. В связи с этим мы вводим термин «спекание», принятый по аналогии со сходными процессами в порошковой металлургии и керамической технике. При пользовании этим термином следует, конечно, иметь в виду, что полной аналогии с металлическими и керамическими процессами в этом случае нет; только последующие подробные исследования разнообразных механизмов, участвующих в процессе слияния отдельных зерен полимера при совместном действии давления и температуры, могут показать, насколько полно и правильно такое сравнение.

Цель настоящей работы — изучить зависимость процесса получения монолитных образцов из порошкообразных и гранулированных полимеров при совместном воздействии давления и температуры от ряда факторов и выяснение механизма происходящих при этом явлений. Предварительные эксперименты, проведенные нами, показали, что размеры и положение области температур и давлений, где возможно получение прозрачных образцов [3], зависят не только от химической природы полимера, но и от таких факторов, как молекулярный вес, содержание пластификатора, продолжительность и порядок эксперимента и т. д.

В настоящем сообщении приводятся данные о некоторых общих закономерностях в форме и расположении кривых, ограничивающих области, где возможно получение прозрачных образцов, для полиметилметакрилата и некоторых его сополимеров.

Методика эксперимента

Изучение спекания порошков полимеров производилось в цилиндрической прессформе с внутренним диаметром 10 мм, показанной на рис. 1. Навеску полимера (около 0,3 г) помещали в прессформу 1 между пuhanсонами 2. Прессформу с электрическим обогревом 3 устанавливали между плитами универсальной испытательной машины на 2500 кг. Отсчет приложенного давления производили с точностью до 3%. Регулирование температуры осуществляли вручную изменением напряжения, подаваемого на обогрев при помощи автотрансформатора. Замер температуры производили термопарой 4, помещенной вблизи от середины матрицы. После достижения необходимой температуры образец выдерживали при ней в течение 15 мин. Исследовали порошки, приготовленные путем измельчения листового материала на дисковой пиле с последующим растиранием их в ступке и просеиванием через сито с величиной отверстия 0,25 мм.

Применявшиеся для исследования низкомолекулярные полимеры метилметакрилата были получены эмульсионной полимеризацией и дальнейшему измельчению не подвергались, поскольку величина зерна в этом случае соответствовала 0,25 мм. Спрессованный образец охлаждали до температуры на 20–30° ниже температуры стеклования полимера, под давлением, путем обдува прессформы сжатым воздухом при снятом обогреве.

Как и в работе [3], прозрачность образца оценивали визуально: прозрачным считался образец, не содержащий видимых границ раздела между зернами. Кривые $\lg P - T$ строили по граничным точкам, разделяющим область получения полностью прозрачных образцов и область получения образцов, содержащих видимые границы раздела между зернами.

Результаты эксперимента

Построенные описанным методом кривые, ограничивающие области получения прозрачных образцов, показаны на рис. 2. Кривая 4 относится к чистому полиметилметакрилату с молекулярным весом 1 500 000 (по вязкости). Кривые 2 и 3 приведены для сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой с различным содержанием последней; кривая 1 — для полиметилметакрилата, пластифицированного 6% дибутилфталата.

На рис. 3 изображены кривые для полиметилметакрилата различных молекулярных весов; кривая 1 относится к полимеру с молекулярным весом 1 500 000; кривая 2 — 450 000; кривая 3 — 295 000.

Как выяснилось, положение кривых $\lg P - T$ зависит от того, поддается ли прессованию порошок, предварительно нагретый до требуемой температуры, или она доводится до требуемой после того, как к порошку приложено нужное давление. Кривые рис. 2 и 3 относятся ко второму

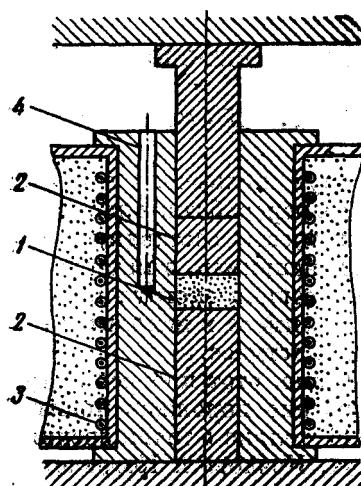


Рис. 1. Прессформа для прессования порошков полимеров

случаю, который можно условно обозначить, как прессование по схеме «давление — температура».

На рис. 4 приведены кривые $P - T$ для прессования по схеме давление — температура (сплошная линия) в сравнении с кривыми, получен-

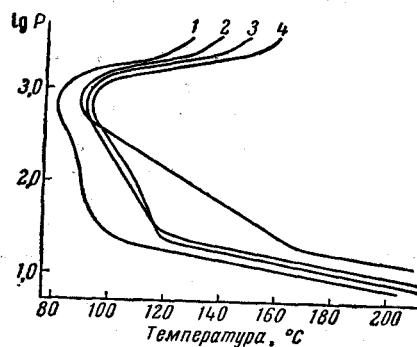


Рис. 2

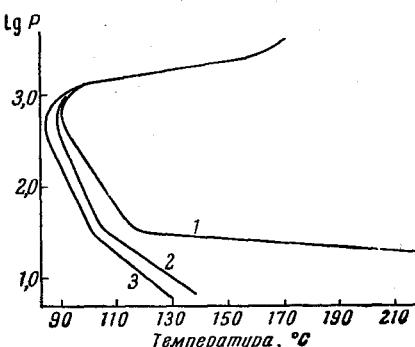


Рис. 3

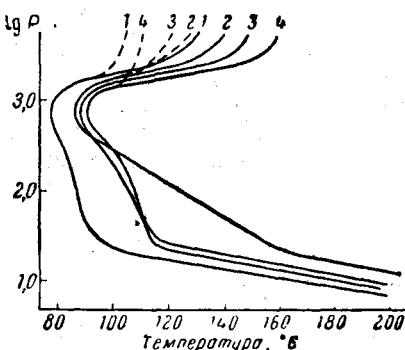
Рис. 2. Кривые, ограничивающие области получения прозрачных образцов:
1 — полиметилметакрилат, пластифицированный 6 % дигидрофталата; 2 и 3 — сополимер полиметилметакрилата с различными количествами метакриловой кислоты; 4 — чистый полиметилметакрилат

Рис. 3. Кривые, ограничивающие области получения прозрачных образцов для полиметилметакрилата различных молекулярных весов:
1 — мол. вес 1500 000; 2 — 450 000; 3 — 295 000

ными для этих же полимеров по схеме «температура — давление» (пунктирная линия). Для полиметилметакрилата, сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой и полиметилметакрилата, пластифицированного дигидрофталатом, расхождение кривых при изменении схемы прессования наблюдается лишь для верхних ветвей.

Рис. 4. Кривые, ограничивающие области получения прозрачных образцов для прессования по схеме «давление — температура» (сплошная линия) и по схеме «температура — давление» (пунктирная линия)

1 — полиметилметакрилат, пластифицированный 6 % дигидрофталата; 2 и 3 — сополимеры метилметакрилата с различными количествами метакриловой кислоты; 4 — чистый полиметилметакрилат



Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют пока высказать окончательное суждение о причинах указанного несовпадения кривых. Это явление, имеющее большое значение для процессов прессования, требует более детального изучения.

Обсуждение результатов

Кривые, ограничивающие области получения прозрачных образцов при прессовании порошкообразного материала, для полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой, подтверждают обнаруженный в работе [3] факт существования области, где возможно получение прозрачных образцов, ограниченной по давлению как снизу, так и сверху. Сравнение полученных нами кривых показывает, что положение их зависит не только от химической природы полимера, но и от

молекулярного веса, наличия пластификатора, порядка прессования и др. Несмотря на зависимость кривых $\lg P - T$ от указанных факторов, в их форме имеется много сходства, что позволяет вывести некоторые общие для них закономерности.

На рис.5 изображена кривая $\lg P - T$, характерная для указанных полимеров.

Наличие нижней ветви кривой (участок AC) объясняется, очевидно, достижением такой суммарной площади контакта между зернами за счет их деформирования под давлением при данной температуре, когда образец становится прозрачным в целом. Начало прямолинейного участка нижней ветви кривой (точки B) совпадает для данного порядка эксперимента примерно с температурой стеклования полимера. Из участка кривой AB видно, что при повышении температуры уменьшается удельное давление, необходимое для получения прозрачного образца. Это, очевидно, связано с уменьшением модуля и вязкости полимера при повышении температуры и, следовательно, с уменьшением сил, препятствующих деформированию зерен полимера на величину, необходимую для получения прозрачного образца.

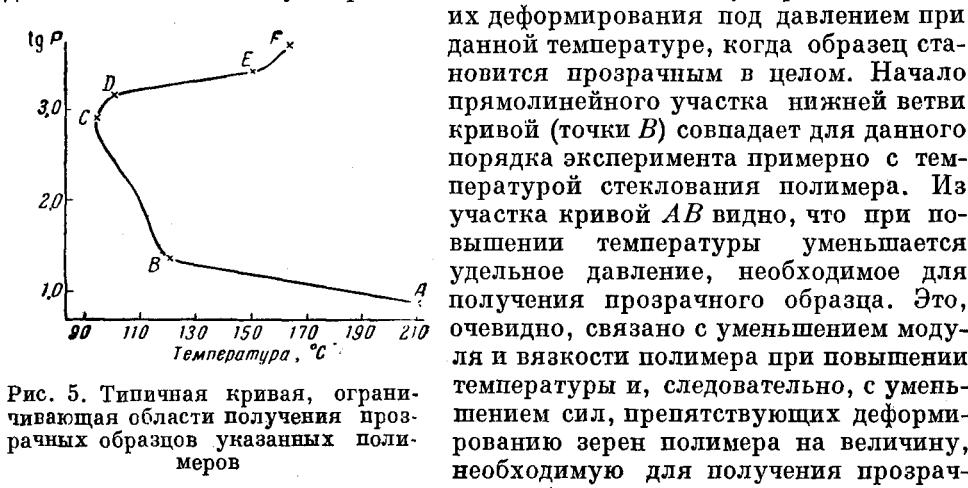


Рис. 5. Типичная кривая, ограничивающая область получения прозрачных образцов указанных полимеров

Существование области получения прозрачных образцов при температурах ниже T_c (участок BC) объясняется, по нашему мнению, вынужденно-эластической деформацией полимера, развивающейся при достаточно больших напряжениях, которая, как показал Лазуркин [4], необратима при температурах ниже T_c . При снятии деформирующего напряжения исчезает лишь упругая деформация, а скорость исчезновения вынужденно-эластической деформации при обычных температурах очень мала. Поэтому образец остается прозрачным и после извлечения его из прессформы. При прогреве такого образца выше T_c скорость возвращения его к исходной форме сильно возрастает, и вынужденно-эластическая деформация исчезает за сравнительно короткое время,— образец теряет прозрачность, «распрессовывается».

Отсутствие спекания порошка при достаточно больших давлениях (участок CD) может быть объяснено влиянием высоких давлений на свободу вращения звеньев полимерной цепи. Сближение молекулярных цепей под действием давления повышает потенциальные барьеры, препятствующие вращению отдельных звеньев цепи, что равносильно повышению температуры стеклования полимера. Это предположение согласуется с немногими численными исследованиями подобных явлений другими авторами [5, 6].

Для объяснения явления механического застеклования полимеров при высоких давлениях можно использовать также известные представления Журкова о механизме стеклования полимеров [7]: наложение высокого внешнего давления препятствует разрыву локальных связей между цепями при повышении температуры из-за уменьшения подвижности звеньев цепи, что тоже эквивалентно повышению температуры стеклования полимера. Таким образом, существование верхней ветви кривой $\lg P - T$ объясняется механическим застеклованием и может быть связано как с увеличением потенциальных барьеров вращения звеньев полимерной цепи при высоких давлениях, так и с увеличением числа локальных межмолекулярных связей.

Наличие на кривой $\lg P - T$ минимума по температуре объясняется, по-видимому, конкурирующим действием двух факторов: увеличения сум-

марной площади контакта между зернами полимера и повышения температуры стеклования полимера с давлением.

Наклон участка кривой DE в известной мере характеризует изменение температуры стеклования с повышением давления. Простые подсчеты показывают, что в случае полиметилметакрилата для повышения температуры стеклования на 1° требуется поднять давление примерно на $90-100 \text{ кг}/\text{см}^2$ (в интервале температур $100-150^\circ$). Эти данные находятся в хорошем соответствии с данными Шишкина по застеклованию низкомолекулярных жидкостей под давлением, который получил величину $60-95 \text{ кг}/\text{см}^2$ [8]. Крутой подъем кривой $\lg P - T$ на участке EF хорошо согласуется с данными Максвелла и Мазуока [5] о существовании критической температуры, выше которой не происходит застеклования полимера при наложении внешнего давления.

Рассмотрим влияние некоторых факторов на форму и положение кривой $\lg P - T$. Введение в полимер пластификатора (рис. 2, кривая 1), не меняя общего характера кривой, сдвигает ее в область более низких температур и расширяет пределы получения прозрачных образцов по давлению. Таким образом, пластификатор, с одной стороны, понижает давление, необходимое для уничтожения видимых границ раздела между зернами, и, с другой — повышает давление, которое требуется для механического застеклования полимера.

Введение полярных групп в полимерную цепь оказывает значительное влияние на форму и положение кривой $\lg P - T$. На рис. 2 (кривая 2) показана область получения прозрачных образцов для сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой. На этом же рисунке (3) приведена кривая $\lg P - T$ для такого же сополимера, но с большим содержанием метакриловой кислоты. Из сопоставления этих кривых видно, что нижние ветви расположены снизу вверх в порядке возрастания полярных групп в сополимере; это находится в соответствии с ростом модуля упругости данных сополимеров. Из кривых видно также, что верхние ветви расположены снизу вверх в порядке увеличения содержания полярных групп, что соответствует возрастанию температур стеклования сополимеров.

Зависимость формы и положения кривых $\lg P - T$ от молекулярного веса полимера показана на рис. 3. Изменение молекулярного веса полимера в исследованных нами пределах не сказывается на положении верхней ветви и вершины кривой. Это, очевидно, связано с тем, что подвижность звеньев полимерной цепи при степени полимеризации больше 15—20 не зависит от молекулярного веса.

Понижение молекулярного веса тоже не оказывает заметного влияния на положение вершины кривой. Более резкая зависимость давления, приводящего к получению прозрачных образцов, от температуры для низкомолекулярных образцов полиметилметакрилата, как это видно из положения нижних ветвей кривых рис. 3, по-видимому, может быть связана с вязкостью полимера. С увеличением последней одинаковые по размеру зерна полимера деформируются труднее и, следовательно, прозрачный образец может быть получен при более высоких давлениях.

При прессовании порошков, особенно по схеме «давление — температура» наблюдается уменьшение объема; поэтому для поддержания давления необходимо постоянно сближать плиты машины, между которыми прессуется полимер. Такое уменьшение объема зависит на первой стадии от уплотнения упаковки зерен порошка, а затем, видимо, и от молекулярной упаковки. Эти процессы носят релаксационный характер и поэтому очевидно, что на положение кривых $\lg P - T$ должна влиять скорость нагружения и продолжительность воздействия давления и температуры.

Из сказанного следует, что кривые $P - T$ имеют относительный характер, и их положение зависит от условий спекания порошка полимера.

Авторы благодарят В. А. Каргина за обсуждение результатов работы.

Выводы

1. Получены кривые в координатах $\lg P - T$, ограничивающие области получения прозрачных образцов при прессовании порошкообразных полимеров (полиметилметакрилата сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой).

2. Форма и положение кривых зависят от содержания полярных групп в полимере, от молекулярного веса, содержания пластификатора и порядка проведения прессования.

3. Зависимость формы и положения кривых от указанных факторов объясняется влиянием давления на температуру стеклования полимера (верхняя ветвь кривой) и модулем или вязкостью полимера (нижняя ветвь).

Поступила в редакцию
16 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Spencer, G. D. Gilmore, R. M. Wiley, J. Appl. Phys., **21**, 527, 1950.
2. А. А. Горина, В. А. Каргин, П. В. Козлов, В. Н. Котрелев. Химическая пром-сть, 5, № 8, 1957.
3. Л. А. Игонин, Ю. А. Овчинников, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, **120**, 1062, 1958.
4. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, 1954.
5. S. Matsuo ka, B. Maxwell, J. Polymer Sci., **32**, 131, 1958.
6. Н. И. Шишкин, Ж. техн. физ., **25**, 188, 1955.
7. С. Н. Журков, Докторская диссертация, 1947.
8. Н. И. Шишкин, И. И. Новак, Ж. техн. физ., **23**, 1486, 1953.

A STUDY OF THE PRESSURE SINTERING OF POLYMERS. I. REGION OF PRODUCTION OF TRANSPARENT SPECIMENS

S. A. Arzhakov, E. E. Rylov, B. P. Shtarkman

Summary

In the compaction of powdered polymethylmethacrylate and methalmethacrylate-acrylic acid copolymers curves in $\lg P - T$ coordinates have been plotted, marking regions of formation of transparent specimens.

The shape and position of the curves depend upon the number of polar groups in the polymer and plasticizer and upon the molecular weight. The presence of an upper branch is explained by the stiffening of polymer chains under large pressures, whereas the position and shape of the lower branches is connected with the modulus and viscosity of the polymers.