

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

### II. ОБЛАСТИ ИСТИННОЙ ПРОПРЕССОВАННОСТИ

*C. A. Аржаков, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман*

Как указывалось ранее [1, 2], прозрачные образцы при прессовании порошков полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой получаются в ограниченной области температур и давлений.

Большой практический интерес представляет исследование поведения блоков полимера, полученных прессованием порошков при нагреве их выше температуры стеклования.

Изучение этого явления служит предметом настоящей статьи.

#### Методика эксперимента

Прессование образцов полимеров проводили по ранее описанному методу [1, 2], при постоянном давлении, в интервале температур от начала области получения прозрачных образцов для данного давления до 250° через каждые 10°. Толщину спрессованных образцов измеряли на толщиномере ИЗВ-1 с точностью 0,001 мм, затем образцы выдерживали один час в термостате при температуре, на 30° превышающей температуру стеклования данного полимера. После извлечения образцов из термостата и охлаждения до комнатной температуры снова измеряли их толщину и строили кривую относительного изменения толщины образцов в результате отжига в зависимости от температуры их прессования. Ниже эта кривая будет называться кривой отжига. В общем случае она имеет вид, показанный на рис. 1.

1. При прогреве образцов, спрессованных до температуры  $T_1$ , наблюдается сильное увеличение их толщины и при этом они теряют прозрачность. Прессование при температурах выше  $T_1$  дает образцы, которые незначительно увеличивают линейные размеры при отжиге и остаются прозрачными. Переход кривой отжига на горизонтальный участок принимается нами за начало полного необратимого спекания зерен полимера, когда между ними начинают действовать силы, равные когезионным. Температура этого перехода зависит от давления прессования образцов. Сняв кривые отжига для различных давлений, можно построить внутри кривой  $\lg P - T$  область прессования образцов, которые не теряют прозрачности и мало изменяют толщину при прогреве их выше температуры стеклования. Эту область мы условно назвали «областью истинной пропрессованности».

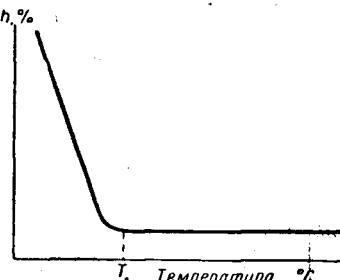


Рис. 1. Типичная кривая отжига полиметилметакрилата

### Результаты эксперимента

На рис. 2 приведены области истинной пропрессованности для полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой. Кривая 1 относится к полиметилметакрилату, кривая 2 — к чистому полиметилметакрилату

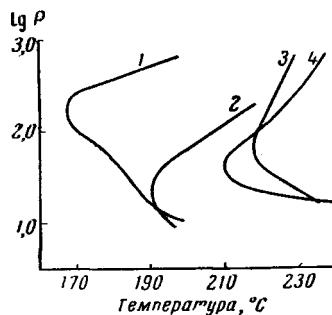


Рис. 2

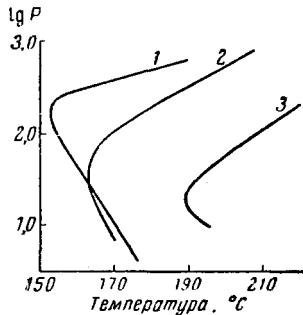


Рис. 3

Рис. 2. Области истинной пропрессованности полиметилметакрилатов и сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой:

1 — полиметилметакрилат, пластифицированный 6% дибутилфталатом; 2 — чистый полиметилметакрилат с молекулярным весом 1 500 000 (по вязкости); 3, 4 — сополимеры метилметакрилата с различным содержанием метакриловой кислоты

Рис. 3. Области истинной пропрессованности для полиметилметакрилата различных молекулярных весов:

1 — молекулярный вес 1 500 000; 2 — 450 000; 3 — 295 000

с молекулярным весом 1 500 000, определенному по вязкости; кривые 3 и 4 — к сополимерам метилметакрилата с метакриловой кислотой с различным содержанием последней.

На рис. 3 изображены области истинной пропрессованности для полиметилметакрилата различных молекулярных весов; кривая 1 относится к полимеру с молекулярным весом 1 500 000, кривая 2 — 450 000, кривая 3 — 295 000. Все молекулярные веса определялись по вязкости.

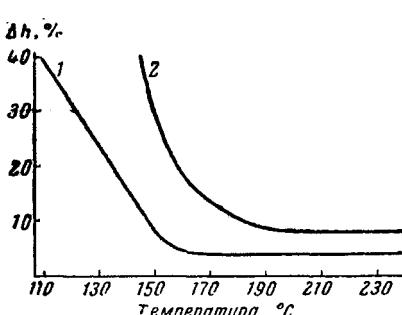


Рис. 4

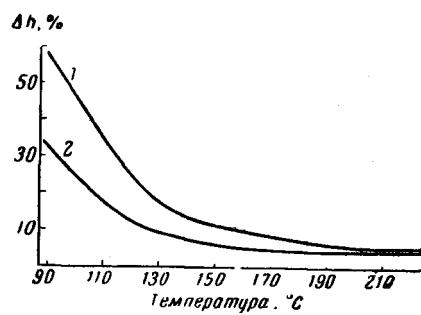


Рис. 5

Рис. 4. Кривые отжига для полиметилметакрилата различных молекулярных весов:  
1 — молекулярный вес 450 000; 2 — 1 500 000

Рис. 5. Кривые отжига, снятые с сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой при различных схемах прессования:  
1 — по схеме «температура — давление»; 2 — по схеме «давление — температура»

На рис. 4 показаны кривые отжига для полиметилметакрилата различных молекулярных весов, снятые при давлении 100 кг/см<sup>2</sup>.

Как оказалось, положение кривой истинной пропрессованности зависит от того, прессуется ли материал по схеме «давление — температура» или по схеме «температура — давление».

На рис. 5 приведены кривые отжига для сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой при различных схемах прессования. Кривая 1 относится к прессованию по схеме «температура—давление», кривая 2 — по схеме «давление — температура». Кривая отжига сдвигается в область более низких температур при прессовании по схеме «давление — температура».

Рис. 6 содержит кривые отжига, снятые с сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, для различных времен выдержки образца при температуре опыта. Кривая 1 — время выдержки 15 мин., кривая 2 — 150 мин.

Из рис. видно, что с увеличением времени спекания кривая отжига смещается к более низким температурам.

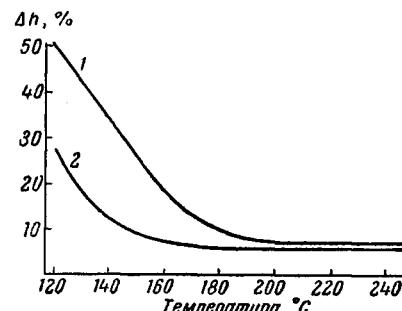


Рис. 6. Кривые отжига, снятые с метилметакрилата с различным временем выдержки

### Обсуждение результатов

В [1] отмечалось, что при прогреве образцов, спрессованных из поливинилхлорида, наблюдается зависимость увеличения толщины образцов при прогреве от температуры прессования. Приведенные выше кривые отжига, а также области истинной пропрессованности, снятые для полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой, подтверждают этот факт.

Исходя из широко распространенных представлений, спекание полимеров обусловлено диффузионными явлениями. Поэтому ход кривой отжига можно объяснить следующим образом. При температурах ниже  $T_1$  основную роль в процессах спекания порошка играют межмолекулярные силы, возникающие в процессе деформирования зерен полимера; этих сил недостаточно для более или менее значительного сцепления между зернами полимера. Поэтому при прогреве такого образца зерна полимера расслаиваются по месту первоначального контакта, и образец теряет прозрачность.

В предыдущем сообщении было показано, что в случае полиметилметакрилата и сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой прозрачные образцы получаются и при температурах ниже  $T_c$  вследствие вынужденной высокоэластичности полимера в этих условиях. Поэтому потеря прозрачности образцов, спрессованных при низких температурах (до температуры стеклования), в результате прогрева может объясняться обратимостью вынужденно-эластической деформации, при температурах выше  $T_c$ . При прессовании порошка при температурах выше  $T_1$  основную роль в процессе спекания, по-видимому, начинают играть процессы, связанные с перемещением целых молекул или их больших участков, т. е. с развитием процессов течения. Это приводит к получению образцов, мало изменяющих свои размеры при прогреве.

Взаимное расположение кривых истинной пропрессованности на рис. 2 связано с зависимостью области истинной пропрессованности от текучести полимера, которую определяли из деформационных кривых. Положение области истинной пропрессованности для пластифицированного полиметилметакрилата по отношению к аналогичной области для чистого полиметилметакрилата можно объяснить, с этой точки зрения, снижением при пластификации температуры течения полимера. Повышение температур течения у сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой (кривые 3 и 4, рис. 2) сдвигает область истинной пропрессованности к более высоким температурам, по отношению к области истинной пропрессованности чистого полиметилметакрилата. Связь области ис-

тииной пропрессованности с текучестью полимера хорошо иллюстрируется кривыми, снятыми с полиметилметакрилата различных молекулярных весов (рис. 3). С понижением молекулярного веса повышается текучесть полимера, и область истинной пропрессованности сдвигается к более низким температурам. Более наглядно это видно на кривых отжига этих полимеров (рис. 4), по которым строились кривые истинной пропрессованности рис. 3. У полимера высокого молекулярного веса течение реализуется в меньшей степени и поэтому относительное увеличение толщины образцов в результате отжига больше, чем в случае отжига образцов, спрессованных из низкомолекулярных полимеров.

Исходя из представлений об определяющей роли течения полимеров в процессе спекания, можно было предполагать, что спицые полимеры не способны к полному, необратимому спеканию, так как наличие перечных связей повышает их температуру течения в пределе до величины, превышающей температуру разложения полимера. Для проверки этой точки зрения было исследовано поведение прозрачных образцов, спрессованных из сополимера метилметакрилата с диметакрилатэтиленгликолем, при отжиге. Для данного соотношения компонентов в сополимере нам не удалось получить образцов, сохраняющих прозрачность и линейные размеры при прогреве их при температуре выше  $T_c$ , равной 125° по Вика. При этом они теряли форму и рассыпались в порошок.

Другое подтверждение связи области истинной пропрессованности с текучестью полимера — удовлетворительное совпадение вершины области истинной пропрессованности с температурой течения полимера, определенной из деформационной кривой. При этом, по-видимому, верхняя ветвь кривой истинной пропрессованности характеризует зависимость текучести полимера от прилагаемого давления. Кривые рис. 6 указывают на то, что процесс спекания носит релаксационный характер, и поэтому повышение времени пребывания полимера при температуре прессования сдвигает область истинной пропрессованности к низким температурам.

Выражаем признательность В. А. Каргину за внимание к работе и участие в обсуждении результатов.

### Выводы

Внутри кривой  $\lg P - T$ , ограничивающей область получения прозрачных образцов, существуют условия прессования, где спрессованные образцы не теряют прозрачности и мало изменяют линейные размеры в результате их прогрева при температуре выше  $T_c$ . Область истинной пропрессованности связана с текучестью полимера, и поэтому ее положение зависит от факторов, которые влияют на текучесть данного полимера.

Поступила в редакцию  
16 VI 1959

### ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, 120, 1062, 1958.
- С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 1, 1351, 1959.

### A STUDY OF THE PRESSURE SINTERING OF POLYMERS. II. THE REGION OF TRUE COMPACTION

S. A. Arzhakov, E. E. Ryllov and B. P. Shtarkman

#### Summary

In the compaction of polymethylacrylate and methylmethacrylate — methacrylic acid copolymer powders conditions have been found when within the  $\lg P - T$  curves the preparations undergo little change in their linear dimensions on heating above the  $T_g$  temperature.

It has been shown that the specimens exhibiting no change in linear dimensions on heating above  $T_g$  may be prepared only under conditions when flow of the polymer takes place.