ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
1964
Том VI № 2

УДК 678.01:53

К МЕТОДИКЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ КРИВЫХ ПОЛИМЕРОВ

IV. ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ОБРАЗЦОВ*

Б. Я. Тейтельбаум, В. Г. Гизатуллина, Т. А. Ягфарова

В практике исследования полимеров в ряде случаев приходится иметь дело с порошкообразными материалами. Уже отмечалось, что термомеханические свойства их, как правило, несопоставимы со свойствами монолитных образцов полимеров [1, 4]. В самом деле, механические свойства полимера являются макроскопическими характеристиками материала и определяются не столько химическим строением высокомолекулярного соединения, сколько состоянием его агрегации.

В порошке рыхлая структура и малая прочность обусловлены не молекулярными свойствами, которые для каждого зерна не отличаются от свойств монолита, а своеобразием образца в целом, который представляет собой дисперсную систему. Свойства этой дисперсной системы невозможно отождествлять со свойствами полимера как такового. Тем не менее, иногда регистрация термомеханических кривых (ТМ-кривых) порошков не лишена смысла. Это относится, во-первых, к веществам, которые по тем или иным причинам вообще не могут быть получены в виде достаточного размера массивных образцов. Сравнение записанных в одинаковых условиях ТМ-кривых порошков, например ряда сополимеров, дает возможность сопоставлять их друг с другом. Во-вторых, для полимеров, перерабатываемых из порошков в изделия методом горячего прессования, регистрация ТМ-кривых позволит выявить оптимальные условия прессования.

Что же касается определения таких величин, как температура стеклования или текучести, то во многих случаях по ТМ-кривым порошков можно получить результаты, резко отличные от найденных для тех же полимеров в виде монолита.

ТМ-кривые порошков часто вообще невоспроизводимы, поскольку их форма очень сильно зависит от степени уплотнения порошка и от величины нагрузки.

Вследствие этого в некоторых лабораториях принято приготовлять из порошков брикеты (таблетки нужного размера) и затем исследовать их подобно массивным образцам. Разумеется, для получения воспроизводимых результатов необходимо, чтобы размеры частиц были малы по сравнению с размером таблетки. При этом брикеты из изодиаметрических и вытянутых волокнистых частиц обладают, естественно, различными термомеханическими свойствами. Для волокнистых частиц существенное значение имеет их ориентация в таблетке. Прессование должно проводиться в стандартных условиях.

* Настоящая работа относится к серии статей [1, 2, 3], которые, начиная с данного (четвертого) сообщения, объединяются общим заглавием.

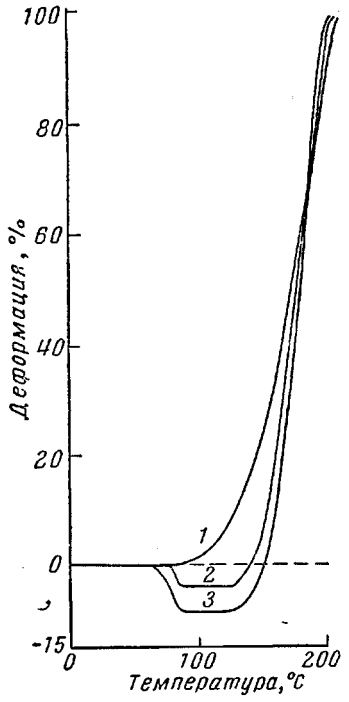

Рис. 1

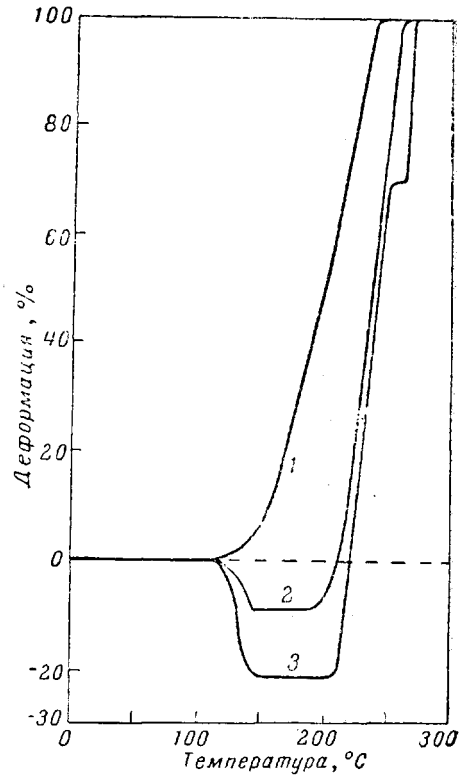

Рис. 2

Рис. 1. ТМ-кривые при нагрузке 3,2 *кГ / см²* таблеток из порошкообразного ПВХ, спрессованных при различных давлениях:

1 — 420; *2* — 1050; *3* — 2100 *кГ/см²*

Рис. 2. ТМ-кривые таблеток из порошкообразного ПВХ, спрессованных при давлении 4200 *кГ / см²*

Нагрузка при регистрации: *1* — 16,0; *2* — 3,2; *3* — 0,64 *кГ/см²*

Целью настоящего исследования явилось выяснение некоторых методических вопросов, связанных с регистрацией термомеханических кривых порошков, а именно, влияние на их форму условий прессования брикетов, величины нагрузки при регистрации, введения инертных наполнителей и некоторых других.

В качестве основного объекта исследования был избран поливинилхлорид марки ПФ-4. Регистрацию ТМ-кривых проводили при постоянном нагружении на автоматической установке [1], для которой приняты цилиндрические таблетки диаметром 4 *мм* и высотой 2 *мм*. Прессование порошков проводили в прессформе с вертикальным каналом соответствующего диаметра, в который помещается цилиндрический пуансон с плоским отполированным концом и утолщенной головкой. Прессформа устанавливается между рабочими плоскостями небольшого лабораторного масляного гидравлического пресса. При давлении на поршень пресса рабочим сечением 58 *мм* до 20 *атм* (его удобно отсчитывать по манометру на 25 *атм*) пуансон давит на прессуемый порошок с силой до 4200 *кГ/см²*.

В результате прессования образуется цилиндрическая таблетка высотой обычно более 2 *мм*. Вставляя таблетку в чашечку образца, срезают выступающую часть. Ввиду того, что степень пропрессования убывает с толщиной слоя порошка, не следует делать слишком высокие таблетки; нужно брать такое количество порошка, чтобы получалась таблетка, близкая к требуемому размеру.

При прессовании порошка на холоду в каждом из составляющих его зерен происходят вынужденноэластические деформации, приводящие к уплотнению порошка. Эти деформации сохраняются и после снятия давления. Получаются довольно плотные таблетки, практически не изменяющиеся в условиях хранения при комнатной температуре. При нагревании, по мере приближения к точке размягчения (T_c), эти вынужденные деформации релаксируют, и таблетка увеличивается в размерах — вспучивается. Чем сильнее спрессован порошок, тем в большей мере он расширится в результате релаксации, становящейся возможной при достижении T_c.

На рис. 1 показаны ТМ-кривые, полученные для таблеток, спрессованных при давлениях от 420 до 2100 *кГ / см*^{2}. Наибольший «обратный ход» наблюдается у сильно спрессованного порошка. Далее он уменьшается с давлением прессования и у слабо спрессованного образца вовсе отсутствует.

Вполне понятно, что, кроме величины давления, определенное влияние оказывает также длительность прессования. Для выяснения влияния этого фактора исследовались образцы, в которых порошок выдерживался в прессе под избранным давлением в течение 10, 120 и 600 сек. Оказалось, что в первом случае обратный ход при прочих равных условиях значительно меньше, чем в двух последующих. При прессовании более длительном, чем 120 сек., существенного нарастания обратного хода не наблюдается. Вследствие этого во всех приводимых здесь опытах образцы при прессовании выдерживались в течение 2 мин.

При регистрации ТМ-кривых вспучиванию противостоит нагруженный пуансон. Вследствие этого обратный ход на ТМ-кривой будет тем значительнее, чем меньше приложенное усилие. Это видно на рис. 2, где сопоставлены кривые, снятые для одинаково спрессованных порошков, но при различной нагрузке на пуансон. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что обратный ход проявляется при малых нагрузках на образец, и совершенно отсутствует при больших нагрузках. Таким образом, появлению обратного хода на кривых способствует, с одной стороны, увеличение давления прессования порошка, с другой,— уменьшение нагрузки во время опыта регистрации ТМ-кривых.

Из рис. 2 хорошо видно, что начало деформации материала (независимо от того, вспучивание это или сжатие) имеет место при температуре стеклования поливинилхлорида. Таким образом, при этой температуре создается возможность проявления высокоэластической деформации либо под действием внешних сил, либо в результате действия сил внутренних. Что же касается пластических деформаций, то они, естественно, протекают при различных температурах, в зависимости от приложенного усилия.

Поскольку прогрев образца выше T_c снимает вынужденные деформации, мы провели специальную серию опытов, в которой образцы выдерживались в течение 1 часа при температуре 100° без приложения груза. При последующей регистрации была получена ТМ-кривая *1*, которая на рис. 3 сопоставлена с соответствующей кривой непрогретого образца *2*. Прогретый образец, даже при малом грузе, не обнаруживает обратного хода. Вид кривой здесь в общем не отличается от свойственного обычным аморфным линейным полимерам. Таким образом, площадки на обеих кривых соответствуют высокоэластическому состоянию, хотя в одном случае они отвечают расширению, в другом — сжатию образца. Некоторое уменьшение крутизны подъема кривой при переходе в вязко-текучее состояние, по сравнению с непрогретым, можно объяснить структурированием поливинилхлорида, возможным в результате прогрева [5].

Характер ТМ-кривых порошкообразных образцов полимеров в общем сохраняется и при введении в них инертных наполнителей. Нами исследовано несколько серий кривых для порошка поливинилхлорида, смешанного с различным количеством измельченного кварцевого песка (в других опытах — с окисью алюминия). Из указанных смесей готовились таблетки методом, описанным ранее.

Приводим результаты для одной из серий (рис. 4), в которой таблетирование проводили при давлении 4200 *кГ/см*^{2}, а нагрузка при регистрации составляла 3,2 *кГ/см*^{2}. Как видно из кривых, введение наполнителя уменьшает пластичность вязко-текучей массы, вследствие чего в данном случае уровень 100%-ной пенетрации не достигается. С увеличением количества примеси максимальная деформация образца закономерно уменьшается. Уменьшается и обратный ход кривых при переходе поливинилхлорида

в высокоэластическое состояние, что вполне понятно, поскольку величина его обусловлена количеством полимерного компонента. Как было показано в других сериях опытов, вариации соотношения давления при таблетировании и нагрузки в ходе регистрации ТМ-кривой вызывают изменения вида кривой в том же направлении, что и для порошка без наполнителя.

Своеобразной особенностью некоторых порошкообразных полимеров является способность спрессовываться в монолит под действием приложенного груза при высоких температурах. Как уже отмечалось [1], этим моде-

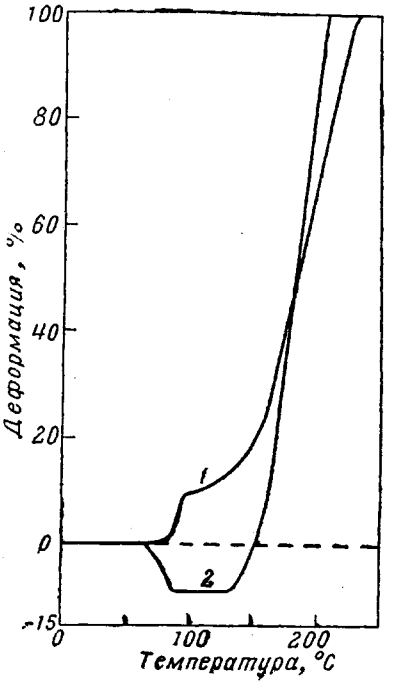

Рис. 3

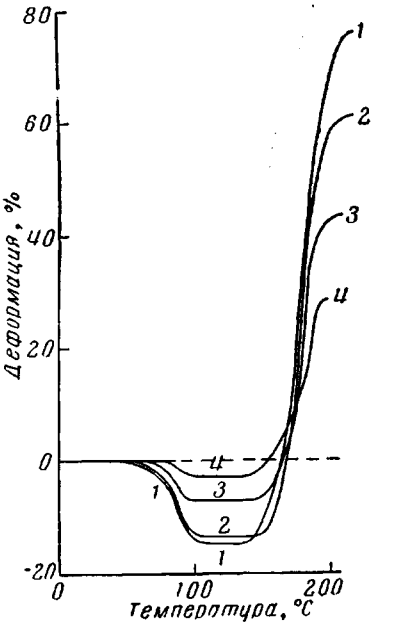

Рис. 4

Рис. 3. ТМ-кривые при нагрузке 3,2 *кГ/см²* таблеток из порошкообразного ПВХ, спрессованных при 2100 *кГ/см²*

1 — таблетка предварительно прогрета в течение 1 часа при 100°; *2* — без прогрева

Рис. 4. ТМ-кривые при нагрузке 3,2 *кГ/см²* таблеток из смеси порошкообразных ПВХ и SiO_2, спрессованных при давлении 4200 *кГ/см²*

Соотношение полимера и наполнителя: *1* — 3 : 1; *2* — 2 : 1; *3* — 1 : 1; *4* — 1 : 2

лируется технологический процесс переработки пресспорошков в изделия. На ТМ-кривой наблюдается при этом небольшая ступенька на ветви, соответствующей переходу в вязко-текучее состояние.

Следует иметь в виду следующее обстоятельство. Во время слипания частиц порошка в сплошную массу воздух, находившийся между частицами *, первоначально остается в ней в виде включений множества небольших пузырьков. При дальнейшем нагревании тепловое расширение воздуха может вызвать некоторое вспучивание образца или, по крайней мере, замедление пенетрации, чем и вызвано образование задержки на ТМ-кривой. Последующее нагревание приводит к понижению вязкости и способствует удалению пузырьков из массы полимера, находящегося под давлением. Естественно, влияние остаточного воздуха более сильно при малых нагрузках на пуансон, и при увеличении нагрузки вообще может оказать-

* Прессование таблетки может быть проведено при столь большом давлении, что между ее частицами практически не останется пор. Однако при нагреве выше T_c спрессованный материал вспучивается и между его частицами проникает воздух (точнее — азот, составляющий атмосферу прибора, в котором ведется опыт).

ся незамеченным. Сказанное иллюстрируется приведенными выше кривыми для поливинилхлорида (рис. 2, кривые *3* и *2*).

Резкое различие формы ТМ-кривых для порошкообразных и монолитных образцов наблюдается также для пространственно-структурированных полимеров. Порошок полимерного материала может быть получен, например, путем механического диспергирования.

Различие термомеханических свойств порошка и монолита обусловлено прежде всего тем, что каркасная структура, простирающаяся на всю массу образца, в случае порошка ограничивается всего лишь размерами микроскопических зерен.

Приводим результат исследования продукта поликонденсации диаллилфталата с бензилметакрилатом *. Полученный полимерный материал в виде блока дал ТМ-кривую с протяженной горизонтальной площадкой; лишь выше 350° начинается его пластическая деформация (рис. 5, кривая *3*). Для образца того же материала, диспергированного и спрессованного в таблетки (давление прессования — 4200 *кГ/см*^{2}) получена кривая *1* с обратным ходом деформации, не имеющая ничего общего с кривой для монолитного образца и совершенно лишенная горизонтальной площадки, столь характерной для пространственно-структурированных полимеров. Предварительный прогрев при 150° в течение 30 мин. такой же таблетки из спрессованного порошка приводит к получению кривой *2*, уже без обратного хода деформации (поскольку вынужденные деформации отрелаксированы в результате прогрева при температуре, лежащей выше T_c). Тем не менее, и в этом случае кривая мало походит на кривую *3*.

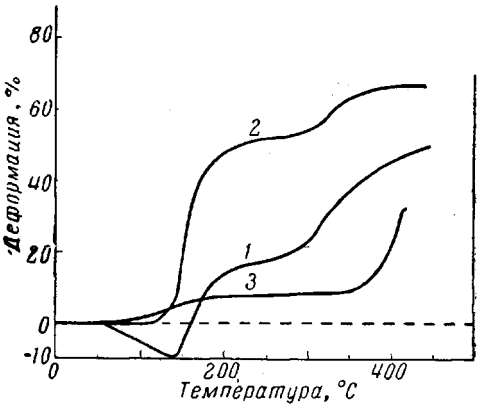

Рис. 5. ТМ-кривые при нагрузке 3,2 *кГ/см*^{2} продукта поликонденсации диаллилфталата с бензилметакрилатом:

1 — таблетка из диспергированного материала, спрессованная при 4200 *кГ/см*^{2}; *2* — то же, с предварительным прогревом в течение 30 мин. при 150°; *3* — образец выточен из блока

Выводы

1. ТМ-кривые порошкообразных образцов как линейных, так и структурированных полимеров, принципиально несопоставимы с кривыми тех же полимеров в виде монолита.

2. Вид ТМ-кривой порошкообразного материала зависит от степени его уплотнения. Таблетирование порошка в определенных условиях приводит к получению достаточно хорошо воспроизводимых кривых.

3. При таблетировании происходят вынужденные деформации зерен полимера, которые релаксируют при нагревании в области температуры стеклования. Это явление вызывает «обратный ход» деформации на ТМ-кривых.

4. Величина обратного хода растет с давлением прессования при таблетировании и тем меньше по величине, чем больше нагрузка во время регистрации ТМ-кривой. Предварительно прогретые выше точки стеклования таблетки обратного хода не обнаруживают.

5. Введение инертного наполнителя, даже в больших количествах, не изменяет характера ТМ-кривых полимера (не смещает существенно тем-

* Авторы благодарны Б. М. Зуеву за любезно предоставленный образец синтезированного им материала.

пературы стеклования и текучести), однако уменьшает величину высокоэластических и пластических деформаций.

6. В некоторых случаях в ходе опыта регистрации ТМ-кривой происходит слипание частиц порошка в сплошную массу. Остающиеся при этом газовые включения влияют на ход ТМ-кривой.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова АН СССР
Институт органической
химии АН СССР, Казань

Поступила в редакцию
12 XII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
2. Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., 4, 655, 1962.
3. Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., 4, 1552, 1962.
4. Б. Я. Тейтельбаум, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский. Высокомолек. соед., 4, 1879, 1962.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 31, 1328, 1957.

ON THE METHOD OF THERMOMECHANICAL CURVES OF POLYMERS.

IV. INVESTIGATION OF POWDER SPECIMENS

B. Ya. Teitelbaum, V. G. Gizatullina, T. A. Vagfarova

Summary

Certain problems connected with the use of the thermomechanical curves (TM-curves) method to investigate powdered specimens have been examined. The influence of pressing the powders, of the load value at the moment of recording, of the addition of inert fillers and of certain other factors on the shape of the TM-curves has been investigated on the example of the linear amorphous polymer polyvinylchloride. It has been found that the shape of the curve for the powdered material depends upon the degree of its compacting. During the pressing process forced elastic deformation of the polymer grains takes place. The «reversed course» of the deformation displayed on the TM-curves is explained by relaxation of these deformations on heating in the glass transition region. These properties are also characteristic of powders from crosslinked polymers. The presence of an inert filler diminishes the value of the high elastic and plastic deformations without changing the character of the TM-curves.