

УДК 678.01 : 53

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ СНЯТИЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ КРИВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Л. Н. Фоменко, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов

Изучение температурных областей переходов полимеров из одного состояния в другое важно для оценки возможности их использования в различных условиях, а также для определения условий переработки полимеров в изделия. Для этой цели очень удобно снятие термомеханических кривых (ТМК) полимеров, которое чаще всего проводят на монолитных образцах. Новые полимерные материалы обычно получают в виде порошка или волокнистой массы. Приготовление монолитов из них связано с определенными трудностями, в первую очередь с незнанием температур переходов. Отсюда ясно, насколько важно отыскать пути получения первичных сведений о новых материалах, не прибегая к их монолитизации.

Известно, что порошковые образцы применяются для снятия ТМК полимеров. Однако количество работ [1, 2], посвященных изучению особенностей ТМК, полученных на порошковых образцах, и корреляции этих кривых с соответствующими кривыми для монолитных образцов, явно недостаточно. Поэтому мы сочли полезным отразить в настоящей статье опыт нашей работы по изучению термомеханических свойств аморфных и кристаллических полимеров на порошковых образцах. Предполагалось, что для определения температур размягчения (T_p) у аморфных и температур плавления ($T_{пл}$) у кристаллических полимеров безразлично, в каком виде находится материал — является ли он монолитом или порошком. Если при приготовлении образцов не произойдет процессов, изменяющих природу полимера (изменение степени кристалличности, деструкция, появление спшивок), порошковый образец и монолит будут отличаться друг от друга только механической прочностью.

Порошковые образцы получали путем прессования порошка полимера под давлением 660 кГ/см² при комнатной температуре. Давление прессования поддерживали в течение 5 мин. Образцы имели форму цилиндров диаметром 10 мм и высотой 4—5 мм. ТМК снимали при постоянно действующей нагрузке сжатия и записывали автоматически на приборе, описанном ранее [3].

Аморфные полимеры. Было проведено сравнение вида ТМК, снятых для монолитных и порошковых образцов поливинилхлорида (ПВХ), полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА). Исходным материалом для получения порошковых образцов служили: в случае ПВХ — смола марки ПФ-4 (размер частиц порошка примерно 0,1 мм), в случае ПС — порошок эмульсионного полистирола (размер частиц порошка меньше 0,1 мм). Порошок ПММА получали размолом на шаровой мельнице стружек, нарезанных из промышенного блока полимера, с последующим просеиванием через сито с размером ячеек 0,2 мм. Монолитные образцы ПВХ и ПС приготавливали горячим прессованием при температуре, намного пре-

вышающей температуру размягчения этих полимеров (ПВХ — при 140° , ПС — при 160°) и под давлением 660 кГ/см^2 , а в случае ПММА образцы вырезали прямо из блока полимера. Нагрузка при испытаниях равнялась $3,4 \text{ кГ/см}^2$.

На ТМК порошковых образцов всех исследованных полимеров (если эти кривые сняты сразу же после прессования образца) наблюдается характерная картина «вспучивания» (отрицательная деформация), кото-

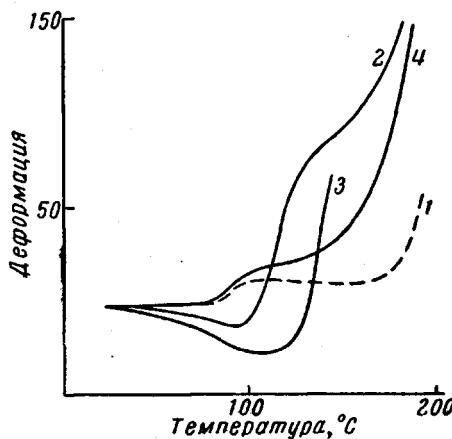


Рис. 1

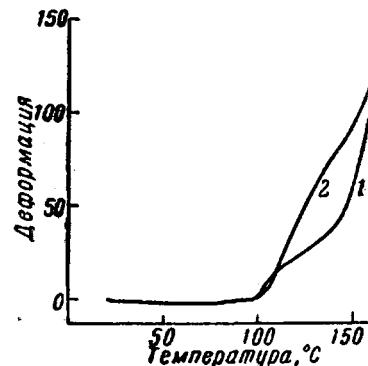


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые поливинилхлорида:
1 — монолит; 2, 3, 4 — порошковые образцы. Давление прессования: 1, 2, 4 — 660 ,
3 — 1000 кГ/см^2 . Образец 4 отожжен перед испытанием при 100° в течение 15 мин.

Деформация на всех рисунках дана в условных единицах

Рис. 2. Термомеханические кривые полистирола:

1 — монолит, 2 — порошковый образец

ная обусловлена проявлением внутренних напряжений, возникших в образце при прессовании (рис. 1, кривые 2, 3). В ходе снятия ТМК, когда образец продолжительное время находится под действием повышенной температуры, происходит его отжиг, что и фиксируется в виде отрицательной деформации. Увеличение давления прессования приводит к увеличению напряженности в образце и на ТМК соответственно наблюдается рост величины отрицательной деформации (рис. 1, кривая 3). «Вспучивание» может полностью скрыть истинный ход деформации образца под действием нагрузки; становится трудно, а иногда и невозможно различить на ТМК характерный излом в области размягчения, поскольку скорость накопления отрицательной деформации также возрастает при достижении температуры размягчения.

Очевидно, чтобы избавиться от «вспучивания», нужно отжиг образцов провести еще до начала испытания. Опыт показал, что во всех случаях, достаточно прогреть порошковый образец ПХВ в течение 15 мин. при 100° (в области размягчения *), чтобы вид ТМК порошкового образца изменился и приблизился к виду ТМК монолита (рис. 1, кривые 4 и 1). Температура размягчения, регистрируемая на кривой 4, полностью совпадает с T_p монолитного образца. Большая деформируемость порошкового образца при одинаковых нагрузках связана с его рыхлостью.

Для полистирола «вспучивания» у порошкового образца практически не наблюдается, и температуры размягчения монолитного и порошкового образцов хорошо совпадают даже без отжига последнего (рис. 2).

В случае ПММА, когда порошок получали размолом на шаровой мельнице, вследствие плохой прессуемости применяли повышенные давления

* Мы проводили отжиг и при температурах, меньших T_p в течение более длительного времени; результат также получается положительным.

прессования. Это не влияет на определение T_p , поскольку последующий отжиг нивелирует роль давления (рис. 3, кривые 2 и 3). Резкое возрастание деформации в области размягчения связано с тем, что образцы вследствие рыхлости обладают малой механической прочностью, и применяемые нагрузки достаточно велики для них. При подготовлении образцов из крупнозернистого порошка (размер частиц больше 0,2 мм) рыхлость настолько возрастает, что уже небольшие рабочие нагрузки сдвигают T_p полимера в сторону низких температур. В этом случае истинная T_p находится

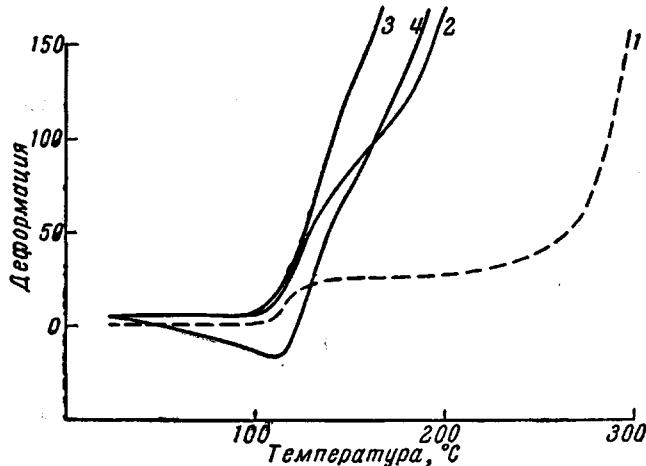


Рис. 3. Термомеханические кривые полиметилметакрилата:
1 — блок; 2, 3, 4 — порошковые образцы. Давление прессования:
2, 4 — 2000, 3 — 660 кГ/см². Образцы 2 и 3 отожжены перед испытанием при 120° в течение 15 мин.

ся экстраполяцией температур размягчения к нулевым нагрузкам и хорошо совпадает с T_p монолитов.

В работах [1, 2] отмечается нежелательность снятия ТМК с целью определения температур размягчения полимеров на порошковых образцах, поскольку способы приготовления образцов влияют на ход ТМК. Следует отметить, что методика, использовавшаяся в работе [2], не позволяла фиксировать отрицательные деформации. Опыт нашей работы показал, что такой вывод неверен. ТМК, снятые на предварительно отожженных порошковых образцах, четко фиксируют переходы, связанные с природой полимера и не зависящие от методов приготовления образцов. На ТМК наблюдается отсутствие деформируемости порошковых образцов под нагрузкой испытания, пока не будет достигнута температура размягчения, с которой связано начало деформируемости полимера.

Кристаллические полимеры. Опыты проводили на следующих полиамидах: капрон, полигексаметиленоксамид (ПГМОА) и полигексаметилентерефталамид (ПГМТА). Порошок капрона получали осаждением из раствора, порошки других полимеров — измельчением на шаровой мельнице.

При обычных испытаниях ТМК кристаллических полимеров дают один переход при температуре плавления. Из рис. 4, на котором представлены ТМК порошкового и монолитного образцов капрона, видно, что отрицательная деформация порошкового образца не влияет на определение температуры плавления, поскольку в области плавления деформируемость настолько возрастает, что все побочные явления при этом будут скрываться очень мало. Поэтому определение температур плавления кристаллических полимеров по ТМК, снятым на порошковых образцах, возможно всегда, причем роль отжига здесь значительно меньше, чем в случае аморфных полимеров.

На рис. 5 дана серия ТМК для порошковых образцов, отожженных в течение 15 мин. при 100° , и монолитных образцов капрона, снятых при различных повышенных нагрузках. На ТМК порошковых образцов хорошо заметен характерный низкотемпературный переход. На монолитных образ-

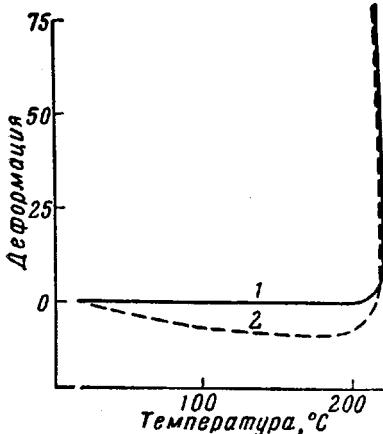


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические кривые капрона:
1 — монолит, 2 — порошковый образец. Нагрузка $3,4 \text{ кГ/см}^2$

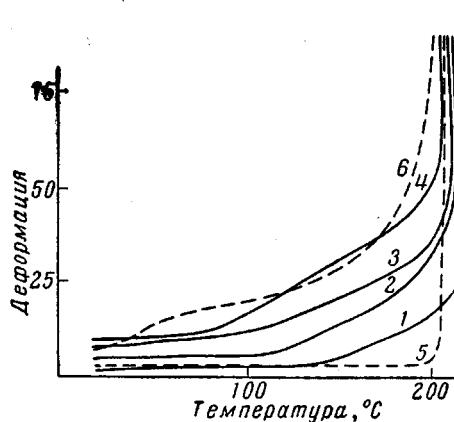


Рис. 5

цах излом удалось реализовать только при использовании очень больших нагрузок (до 800 кГ/см^2), что показано на кривой 6.

Известен ряд работ, объясняющих изменения, происходящие в полимерамидах в этой температурной области [4—10]. Большинство авторов связывает этот переход с течением аморфной части полимера (разрыв водородных связей, кооперативное движение больших сегментов полимерных молекул), что в нашем случае может служить объяснением понимания температуры перехода с увеличением нагрузки при испытании.

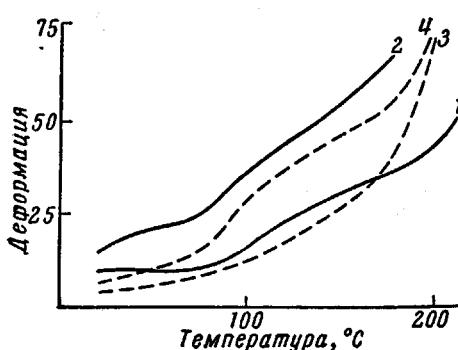


Рис. 6. Термомеханические кривые капрона:

Давление прессования, кГ/см^2 : 1, 2 — 400; 3, 4 — 1000. Нагрузка, кГ/см^2 : 1 — 100; 2, 3, 4 — 360. Образец 4 отожжен перед испытанием при 100° в течение 15 мин.

за счет увеличения напряженности внутри образца, с другой — за счет увеличения его «монолитизации». На рис. 6 сравниваются ТМК для образцов капрона, спрессованных под давлением 400 и 1000 кГ/см^2 . Если для первых образцов при испытании без предварительного отжига наличие перехода очевидно как при нагрузке испытания 100 кГ/см^2 , так и 360 кГ/см^2 , то в случае образца, спрессованного при большем давлении, переход настолько размыт, что его начало невозможно определить (кри-

вая 3). Естественно ожидать, что отжиг в данном случае приведет к ликвидации роли давления (кривая 4).

Такие же низкотемпературные переходы при работе с повышенными нагрузками на порошковых образцах мы наблюдали для ПГМТА и ПГМОА (рис. 7).

Возникает вопрос, почему на порошковых образцах этот переход легче обнаружить, чем на монолитных. Можно попытаться объяснить это тем, что под действием нагрузок на контактах между частицами порошка создаются большие перенапряжения. При переходе через область размягчения вследствие рыхлости материала скольжение по контактам облегчается и в результате больших деформаций сдвига происходит увеличение деформации образца. Это размягчение является свойством не системы, а самого исследуемого полимера, тем более, что переход наблюдается и у монолитных образцов, но при больших нагрузках, поскольку при умеренных нагрузках в блоке таких напряжений создать нельзя. Дополнительные опыты показали, что в температурной области указанных выше переходов соответствующие кристаллические полимеры начинают спекаться. Снятие ТМК порошковых образцов интересно еще и потому, что таким образом можно наблюдать, хотя и в несколько измененном виде, ход горячего прессования данного полимера.

В экспериментальной работе принимала участие А. К. Львова.

Выводы

- Показана возможность определения температур размягчения аморфных полимеров снятием термомеханических кривых на порошковых образцах.
- Температуры плавления монолитных и порошковых образцов кристаллических полимеров совпадают при одинаковых условиях испытания.
- При снятии термомеханических кривых на порошковых образцах сравнительно легко обнаруживаются низкотемпературные переходы в полиамидах.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
18 II 1963

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Я. Тейтельбаум, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 4, 1879, 1962.
- Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
- В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецов, Л. Н. Фоменко. Заводск. лаб. 1963, № 8, 996.
- R. H. Boyd, J. Chem. Phys., 30, 1276, 1959.

5. A. E. Woodward, J. M. Crissman, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., **42**, 23, 1960.
 6. A. E. Woodward, R. E. Glick, J. A. Sauer, R. P. Gupta, J. Polymer Sci., **45**, 367, 1960.
 7. F. Rybníkář, J. Polymer Sci., **28**, 533, 1958.
 8. А. Мюллер, Р. Пфлюгер, Химия и технол. полимеров, 1961, № 1, 67.
 9. J. H. Wakelin, A. Sutherland, L. R. Beck, J. Polymer Sci., **42**, 278, 1960.
 10. R. P. Gupta, J. Phys. Chem., **65**, 1128, 1961.
-

THE USE OF POWDERED SPECIMENS IN RECORDING THERMOMECHANICAL CURVES OF POLYMERS

L. N. Fomenko, G. A. Kuznetsov, V. D. Gerastmov

Summary

A comparison of the shape of thermomechanical curves for monolithic specimens and specimens obtained by pressing the powders of the corresponding polymer at room temperature has been carried out for the case of polyvinylchloride, polystyrene, polymethylmethacrylate and a number of polyamides. It has been shown that the powdered specimens can be used for determining the softening points of amorphous polymers and the melting points of crystalline polymers.