

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 7

УДК 678.01 : 53

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

I. ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ КОНТАКТА МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ПОРОШКОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОМОЩИ УЛЬТРАЗВУКА

Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов

Изучение «спекания» * порошков полимеров представляет интерес по следующим соображениям. Во-первых, спеканием под давлением можно получать блоки из полимеров, у которых по каким-либо причинам затруднен переход в текучее состояние. Во-вторых, процесс гомогенизации порошков под действием температуры и давления составляет основу переработки полимеров в изделия (прессование, литье под давлением, экструзия). Следовательно, выяснение механизма слияния частиц порошков будет способствовать развитию теоретических основ переработки полимеров.

Получение монолитного изделия из порошка полимера включает в себя создание контакта между частицами под действием давления и диффузионные процессы, приводящие к ликвидации границ раздела между частицами и возникновению прочности. Совершенно очевидно, что достижение плотного контакта между частицами будет способствовать интенсивному протеканию диффузионных процессов при нагревании порошка полимера. Поэтому очень важно знать характер установления контактов между частицами порошков и оценивать площадь контакта.

Для прозрачных аморфных образцов контакт между частицами можно оценивать визуально [1]. Для образцов, которые при спекании получаются непрозрачными для видимого света (либо в силу природы полимеров — кристаллические полимеры, либо в результате введения различных ингредиентов), требуются особые методы оценки монолитности.

Целью настоящей работы является оценка возможностей ультразвуковой методики при исследовании спекания полимеров. Мы полагали, что измерение поглощения и скорости ультразвука должно ответить на ряд вопросов о механизме коалесценции частиц материала — о величине неоднородностей (пор, пустот, флуктуаций плотности и т. д.) и о кинетике их изменения (изменение размеров и количества неоднородностей в процессе спекания).

Методика эксперимента

Для исследований были выбраны следующие полимеры: капрон (т. пл. 215°), полигексаметиленоксамид (т. пл. 315°), полигексаметилентерефталамид (т. пл. 355°), поливинилхлорид, полистирол. Исследовавшиеся полимеры использовали в виде порошка. С этой целью капрон переосаждали из муравьиной кислоты. Другие кристаллические полимеры — полигексаметиленоксамид и полигексаметилентерефталамид, полученные межфазной поликонденсацией, измельчали на шаровой мельнице. После помола полимеры просеивали через сито с размером ячейки 0,2 мм. Аморфные

* Под «спеканием» мы понимаем процесс образования монолитного тела из порошка полимера при температурах, лежащих ниже температуры текучести.

полимеры представляли собой промышленные порошкообразные продукты поливинилхлорида марки ПФ-4 и эмульсионного полистирола. Температуры переходов у полимеров определяли из термомеханических кривых.

Двустороннее прессование образцов производили в цилиндрической пресс-форме по схеме «давление — температура» [1]. Нагревание порошка полимера осуществляли со скоростью $\sim 20^\circ$ в мин. Время выдержки при температуре прессования составляло 15 мин., давление прессования — 214 кГ/см^2 . Спрессованные образцы охлаждали под давлением до $40\text{--}50^\circ$ примерно со скоростью нагревания. Диаметр образцов равнялся 30 мм для аморфных и 10 мм для кристаллических полимеров, толщина образцов 5—7 мм. В образцах измеряли скорость продольных ультразвуковых колебаний на различных частотах ($3 \div 9 \text{ Мгц}$), а также пропускание ультразвука (амплитуда сигнала, прошедшего через образец) на частотах 1, 3, 6 и 9 Мгц на установке, описанной ранее [2]. Измерения проводили при комнатной температуре.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Аморфные полимеры. Кривые зависимости пропускания ультразвука от температуры прессования приведены на рис. 1 и 2. Из рассмотрения кривых можно заключить: 1) при определенных температурах прессования кривые имеют резкий излом; 2) с увеличением частоты ультразвука начало излома сдвигается в область более высоких температур; 3) крутизна излома увеличивается с увеличением частоты.

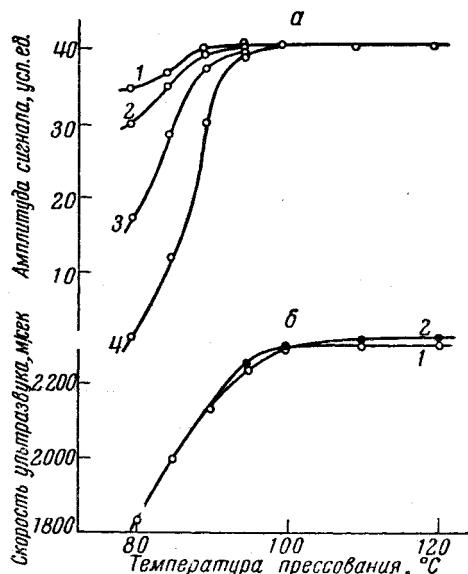


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость пропускания (а) и скорости (б) ультразвука для образцов из полистирола от температуры прессования.

Частота, Мгц: а: 1—1; 2—3; 3—6; 4—9; б: 1—3; 2—9

Рис. 2. Зависимость пропускания (а) и скорости (б) ультразвука от температуры прессования для образцов из поливинилхлорида.

Частота, Мгц: а: 1—1; 2—3; 3—6; 4—9; б: 1—3; 2—9

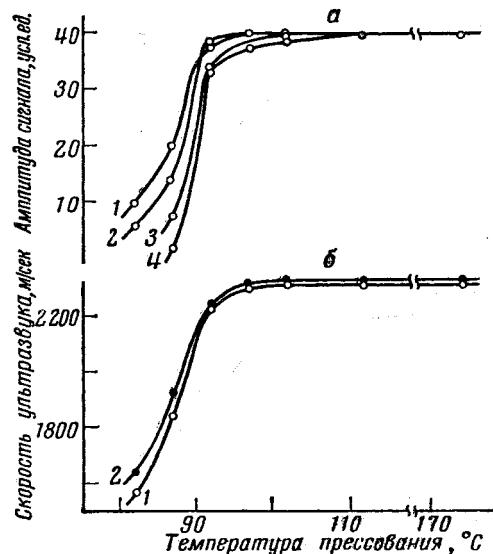


Рис. 2

Изменение крутизны наклона кривых может быть объяснено соотношением размеров неоднородностей и длин волн ультразвука [3], если предположить, что имеет место рассеяние звука на этих неоднородностях. Этими неоднородностями могут быть как сами частицы порошков, так и воздушные включения между ними. Мы определили, что скорость ультразвука в поливинилхлориде и полистироле близка к 2300 м/сек , что дает при частоте 1 Мгц длину волны (λ) 2,3 мм, а при 10 Мгц соответственно 0,23 м. Для оценки размеров неоднородностей изломы образцов рассмат-

ривали под микроскопом. Микрофотография излома образца поливинилхлорида приведена на рис. 3. Частицы порошка имеют форму шариков диаметром порядка 0,1 мм*. Порядок величины пустот можно считать таким же. Так как максимум поглощения следует ожидать при величине длины волны ультразвука, в 3—4 раза превышающей размер неоднородностей то уменьшение пропускания при увеличении частоты от 1 до 9 Мгц можно считать вполне закономерным.

Перегиб кривых в различных точках может быть объяснен изменением размеров неоднородностей в зависимости от температуры прессования [4]. Но, поскольку изменение размеров неоднородностей, очевидно, сопровождается и изменением их количества, то экспериментальные кривые отражают суммарный процесс. Несомненно также, что вид кривых будет определяться формой частиц и распределением их по размерам **. Произвести разделение влияния этих факторов на основании полученных кривых весьма затруднительно из-за недостаточно высокой точности измерения пропускания и изготовления образцов. Более интересно определить предельное значение температуры, начиная с которой кривые переходят в область насыщения. Низкотемпературная ветвь кривых отражает по сути дела процесс изменения контактной поверхности спекаемого материала. Выше предельной температуры пропускание ультразвука не меняется в зависимости от температуры прессования. Следовательно, эта предельная температура соответствует наступлению полного контакта между частицами, тем более, что в этом же интервале температур образцы становятся прозрачными. Характерно, что эта предельная температура лежит в области температуры размягчения полимеров. Термин «полный контакт» означает наличие в образце только таких неоднородностей, размер которых значительно меньше длины волны света, причем совпадение момента исчезновения неоднородности по ультразвуку и по прозрачности в очень узком интервале температур свидетельствует об исчезновении в области температуры размягчения всех неоднородностей сразу — больших (сравнимых с длиной применяемых ультразвуковых волн) и малых (сравнимых с длиной волны света).

Еще одним доказательством этого являются измерения скорости ультразвука в тех же образцах (рис. 1 и 2). Кривые зависимости скорости ультразвука от температуры носят тот же характер, что и пропускание. Отсутствие зависимости от частоты очевидно, поскольку измерения проводятся



Рис. 3. Микрофотография излома образца из поливинилхлорида, спрессованного при 100°.

Образец отжигался при 100° в течение 15 мин.

* Такая оценка не является вполне строгой, ибо образец был предварительно отожжен, и форма зерен и их размеры в какой-то степени изменились; картина же поверхности излома неотожженного образца слишком неясна для оценки.

** Следует отметить, что дисперсия частиц по размерам у порошка ПФ-4 была меньше, чем у полистирола. Кроме того, размеры частиц у порошка полистирола были менее 0,1 мм.

при комнатной температуре, и изменения релаксационного характера должны быть малы. Изменение скорости ультразвука, очевидно, обусловлено торможением в воздушных прослойках. Для доказательства этого образцы были представлены в виде модели, состоящей из двух слоев — монолитный полимер и воздух — и был произведен расчет скорости для серии образцов из поливинилхлорида, спрессованного при разных температурах, по следующей формуле:

$$C = \frac{l_1 + l_2}{l_1/C_1 + l_2/C_2} = \frac{1 + l_2/l_1}{1/C_1 + (1/C_2) l_2/l_1}, \quad (1)$$

где C — скорость ультразвука в образце, C_1 и C_2 — скорости ультразвука

Значения рассчитанных и экспериментально определенных скоростей ультразвука в образцах поливинилхлорида

T, $^{\circ}\text{C}$	Плотность образцов, $\text{г}/\text{см}^3$	$\frac{l_2}{l_1}$	$C_{\text{расч}}, \text{м}/\text{сек}$	$C_{\text{эксп}}, \text{м}/\text{сек}$
7	1,316	0,0709	1656	1640
82	1,360	0,0354	1910	1920
87	1,402	0,0043	2240	2240
92	1,407	0,0007	2295	2305

комнатной температуре взяты из справочников и равны соответственно: $\rho_2 = 0,00125 \text{ г}/\text{см}^3$ и $C_2 = 331 \text{ м}/\text{сек}$. Плотность образцов определялась гидростатическим взвешиванием. За плотность полимера была принята плотность монолитного образца $\rho_1 = 1,408 \text{ г}/\text{см}^3$, скорость ультразвука (C_1) в нем равнялась 2300 $\text{м}/\text{сек}$. Рассчитанные и экспериментально определенные скорости в образцах сведены в таблицу (колонки 4, 5).

Отличие рассчитанных скоростей и измеренных экспериментально очень мало и лежит в пределах погрешности измерений. Следовательно, можно считать, что изменение скорости и пропускания ультразвука обусловлено наличием воздушных включений в образцах.

Для определения момента наступления полного контакта между частичками порошка, предпочтение следует отдать измерению скорости, поскольку точность ее определения составляет 1%, а пропускания — 10%. Что касается измерений пропускания, то использование частоты 3 Мегц следует считать наиболее приемлемым, так как: 1) перегиб кривой на этой частоте уже достаточно резкий; 2) погрешности из-за установки образцов малы (увеличиваются на высоких частотах); 3) условия возбуждения ультразвуковых колебаний на этой частоте наиболее благоприятны.

Кристаллические полимеры. Зависимость скорости ультразвука от температуры прессования для капрона представлена на рис. 4, *a* (кривая 1). В отличие от аморфных полимеров, в этом случае плато не наблюдается, а после перегиба есть монотонный подъем, возрастающий в области плавления. Соответствующие зависимости для двух других полимеров представлены на рис. 4, *b* (полигексаметилентерефталамид — кривая 1) и на рис. 4, *c* (полигексаметиленоксамид — кривая 1). Характер кривых одинаков, не считая провалов на кривой для полигексаметиленоксамида, по-видимому, обусловленных деструктивными процессами. Наблюдаемые на кривых спекания низкотемпературные изломы (кривые «скорость — температура прессования») лежат примерно в той же температурной области, что и изломы на термомеханических кривых для этих кристаллических полимеров [5]. Это позволило нам сделать вывод о том, что низкотемпературные изломы на кривых спекания связаны с размягче-

нием полимера и в воздухе соответственно, l_1 — толщина слоя полимера в образце, l_2 — толщина слоя воздуха.

$$\frac{l_2}{l_1} = (\rho_1 - \rho_2) / (\rho - \rho_2), \quad (2)$$

где ρ_1 — плотность полимера, ρ_2 — плотность воздуха, ρ — плотность образца.

Совместное решение уравнений (1) и (2) позволяет определить исходную скорость C . Плотность воздуха и скорость ультразвука в нем при

нием аморфной части полимера и характеризуют тот температурный предел, начиная с которого проявляются аутогезионные свойства кристаллических порошкообразных полимеров. Отсутствие плато на кривых зависимости скорости ультразвука от температуры прессования для кристаллических полимеров связано со спецификой молекулярного движения в кристаллических полимерах. Ограниченнность подвижности аморфной части из-за наличия кристаллитов препятствует деформированию образца

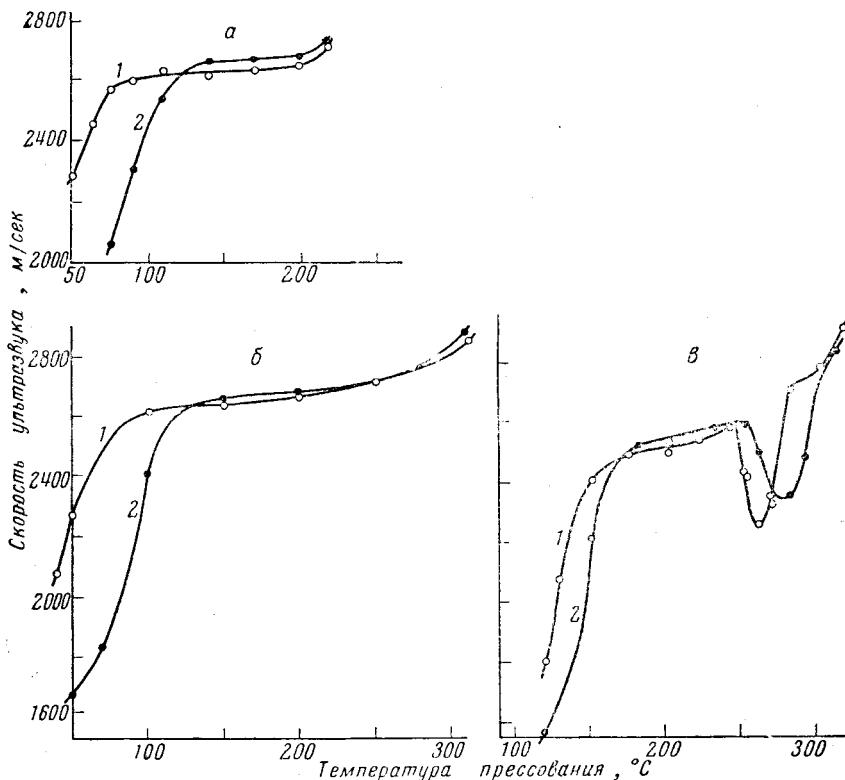


Рис. 4. Зависимость скорости ультразвука от температуры прессования для образцов: *а* — из капрона; *б* — из полигексаметилентерефталамида; *в* — из полигексаметиленоксамида:
1 — неотожженный, 2 — отожженный порошок

в области размягчения, и установления контакта между частицами порошка полимера происходит постепенно с повышением температуры.

Известно, что нагревание полимеров выше температуры размягчения аморфной части может привести к дополнительной кристаллизации за счет аморфной части. Представляло интерес проверить изменение степени кристалличности наших порошков в процессе отжига и влияние термообработки на спекание. Отжиг порошков проводили в течение 6 час. при 100° для капрона и при 120° для двух других полимеров. Температуры выбирали на основании термомеханических испытаний. Для капрона результат отжига представлен на рис. 4, *а*, а для двух других полимеров — на последующих (кривые 2). Везде четко наблюдается сдвиг начального участка кривых к более высоким температурам. Рентгенограммы отожженного и неотожженного порошков капрона были идентичны. Следовательно, отжиг в данном случае привел к изменению надмолекулярных упаковок, не меняя глубины кристаллизации.

Выводы

1. Рассмотрен механизм прохождения ультразвука через образцы с различной степенью пропрессованиности.
2. При спекании под давлением аморфных полимеров в области температур размягчения достигается полный контакт между частицами порошков.
3. В случае кристаллических полимеров полный контакт не достигается до плавления. Спекание их ниже температуры плавления обусловлено размягчением аморфной части.
4. Отжиг порошков кристаллических полимеров затрудняет спекание.

Научно-исследовательский
институт синтетических смол
Владимир

Поступила в редакцию
2 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., **1**, 1351, 1959.
2. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнедов, Пласт. массы, 1963, № 11, 54.
3. О. И. Бабиков, Ультразвук и его применение в промышленности, Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1958, стр. 49.
4. Т. Hitchison, Science, **132**, 3428, 643, 1960.
5. Л. Н. Фоменко, Г. А. Кузнедов, В. Д. Герасимов, Высокомолек. соед., **6**, 421, 1964.

THE SINTERING OF POLYMERIC POWDERS UNDER PRESSURE

I. ULTRASONIC EVALUATION OF THE CHANGE IN CONTACT BETWEEN PARTICLES OF THE POLYMER POWDER

G. A. Kuznetsov, V. D. Gerasimov, L. B. Sokolov

Summary

The change in contact between particles of polymer powder with the temperature during sintering under pressure has been investigated by means of ultrasonic waves. Polyvinylchloride, polystyrene, caprone, polyhexamethylenoxamide, and polyhexamethylene terephthalamide were selected for the study. It has been shown that ultrasonics is a sensitive method for evaluating the degree of sintering of the polymers.