

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1967

Том (A) IX

№ 4

УДК 678.743:678.01:53

ИЗУЧЕНИЕ МОНОЛИТИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*И. М. Монич, Л. И. Видяйкина, С. А. Аржаков,
Н. А. Окладнов, И. Н. Разинская*

Ранее [1—3] на ряде полимеров были изучены некоторые закономерности процесса монолитизации — процесса превращения порошкообразного полимера в монолитный материал. Было обнаружено существование верхнего предела по давлению на кривой $\lg p - T$, ограничивающей область получения прозрачных образцов для всех изученных полимеров. Для полиметилметакрилата (ПММА) можно выделить, кроме того, область температур и давлений монолитизации, в которой возможно получение монолитов с оптимальными свойствами [4]. Существование этой области связано с переходом полимера в вязко-текущее состояние. Оставалось невыясненным, имеет ли это наблюдение всеобщий характер.

В связи с этим, целью настоящей работы явилось изучение закономерностей процесса монолитизации такого полимера как поливинилхлорид (ПВХ), переход которого в вязко-текущее состояние практически совпадает с областью его интенсивной термодеструкции.

Исследовали промышленный суспензионный ПВХ с константой Фикентчера 62,3 и следующими свойствами порошка: истинная плотность 1,3073 $\text{г}/\text{см}^3$, насыпной вес 0,57 $\text{г}/\text{см}^3$, показатель гомогенности — 197 штук/0,1 см^3 , время поглощения пластификатора (ДБФ) — 35 мин. Методика приготовления образцов и построения кривых отжига описана ранее [2]. Коэффициенты светопропускания образцов определяли на фотометре Пульфриха. О плотности образцов судили по температурам флотации в смеси серной кислоты с водой [5].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из рассмотрения кривых отжига ПВХ для нескольких давлений монолитизации (рис. 1) следует, что при давлениях, меньших 400 $\text{kG}/\text{см}^2$, возможно получение образцов, в которых, судя по минимальным величинам относительного восстановления высоты образцов в процессе монолитизации, внутренние напряжения успевают полностью отрелаксировать. Зависимость кривых отжига от давления с ростом давления от 25 до 400 $\text{kG}/\text{см}^2$ при этом аналогична наблюдаемой [4] для полиметилметакрилата и объясняется, по-видимому, увеличением контакта между зернами полимера, облегчающего процесс монолитизации. Дальнейшее увеличение давления (рис. 1) приводит не к постепенному сдвигу кривых отжига в сторону более высоких температур, как это имеет место для ПММА, а к изменению положения кривых отжига. В области высоких температур кривые отжига характеризуются большими значениями относительно восстановления высоты, чем упомянутые выше кривые, причем, чем выше давление, тем выше минимальное значение $\Delta h / h$.

Кривые зависимости потери прозрачности образцов ПВХ при отжиге от температуры прессования (рис. 2) находятся в полном соответствии с кривыми отжига и показывают полную потерю прозрачности образцов при давлениях монолитизации, больших 400 $\text{kG}/\text{см}^2$.

Сопоставление полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в строго ограниченном интервале давлений при температурах, начиная со 140° (т. е. заведомо ниже температуры перехода ПВХ в вязко-текущее состояние), возможно получение истинно монолитных образцов.

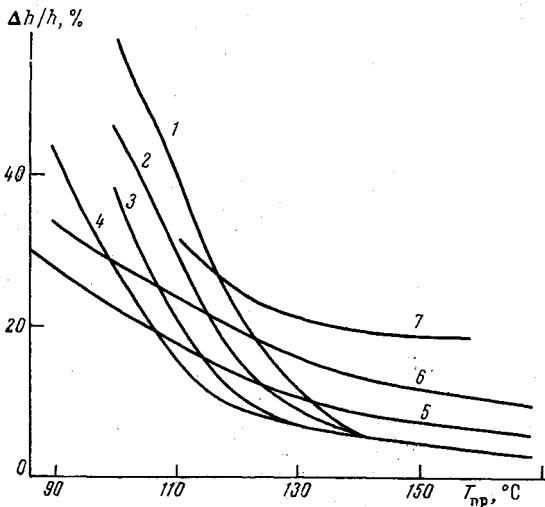


Рис. 1. Кривые отжига ПВХ ($\Delta h / h$, % — изменение толщины образцов при отжиге; $T_{\text{пр}}$ — температура прессования, $^{\circ}\text{C}$). Давление прессования (kG/cm^2): 1 — 25; 2 — 50; 3 — 125; 4 — 225; 5 — 500; 6 — 1200; 7 — 3250

Полученная по кривым отжига область истинной монолитизации представлена на рис. 3.

Данные по изменению температур флотации образцов и относительного восстановления толщины при последующем воздействии на них температур и давлений (см. таблицу) свидетельствуют о том, что при этом действительно достигается необратимое сращивание зерен полимера.

Интересной особенностью области истинной монолитизации ПВХ является наличие некоторого критического давления ($P_{\text{кр}}$), выше которого нельзя получить истинно монолитные образцы ни при каких температурах. Последнее явилось причиной того, что в работе [9] эта область не была обнаружена.

Дальнейшее изучение монолитизации ПВХ показало, что при давлениях, больших $P_{\text{кр}}$, наблюдается резкое изменение ряда свойств прозрачных образцов. Из приведенных на рис. 4 и 5 зависимостей обратных температур флотации и коэффициентов светопропускания образцов от давления видно, что существует область давлений с низким пределом $P_{\text{кр}}$, в которой плотность и интенсивность окраски образцов быстро растут с увеличением давления.

Нами была предпринята попытка выяснить природу $P_{\text{кр}}$ в процессе монолитизации ПВХ. На рис. 6 представлены зависимости минимальных значений относительного восстановления высоты образцов, взятых из

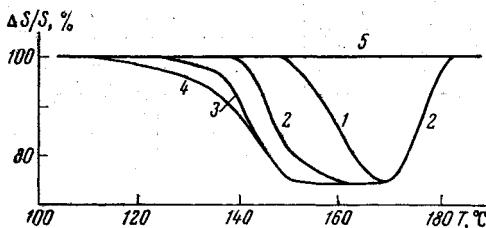


Рис. 2. Зависимость потери прозрачности от температуры прессования ($\Delta S / S$, % — потеря прозрачности; $T_{\text{пр}}$ — температура прессования, $^{\circ}\text{C}$). Давление прессования (kG/cm^2): 1 — 12,5; 2 — 25; 3 — 50; 4 — 125; 5 — 500 и выше

рис. 1, и температур стеклования (T_c) полимера от величины прилагаемого давления. Температуру стеклования в зависимости от величины давления определяли по методике, описанной в [10]. Хорошее совпадение этих кривых говорит, по нашему мнению, о том, что ухудшение монолитности

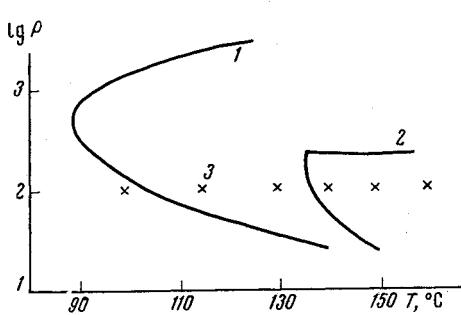


Рис. 3

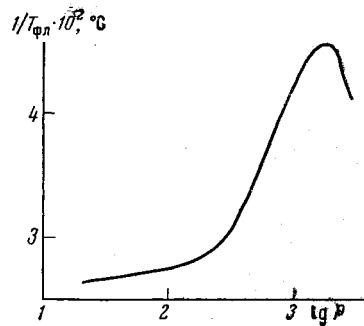


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\lg p — T$ (p — давление, $\text{kG}/\text{см}^2$; T — температура прессования, $^\circ\text{C}$): 1 — область получения прозрачных образцов; 2 — область истинной монолитизации ПВХ; 3 — условия получения образцов для электронномикроскопических исследований

Рис. 4. Зависимость обратных температур флотации ($T_{\text{фл}}$) образцов поливинилхлорида от прилагаемого давления (P , $\text{kG}/\text{см}^2$)

вызывается ростом жесткости цепей ПВХ, а критическое давление есть то давление, выше которого начинается быстрый рост T_c . Таким образом, при изучении монолитности ПВХ удалось показать, что получение истинно монолитных образцов возможно только в определенной области температур и давлений и не связано с переводом полимера в вязко-текущее состояние.

Зависимость температуры флотации и относительного восстановления высоты при отжиге от условий получения образцов ПВХ (Температура отжига 110° , время отжига 1 час)

Маркировка образцов	Условия получения образцов		Относительное восстановление толщины образцов при отжиге, %	Температура флотации образцов, $^\circ\text{C}$	
	давление в $\text{kG}/\text{см}^2$	температура, $^\circ\text{C}$		до отжига	после отжига
A	100	140	5,5	36	37
B	1000	140	11	22	70
A*	1000	140	6	22	37

A * — образец A, перепрессованный при указанных условиях.

В настоящее время в литературе имеется достаточно сведений о ПВХ, в частности, о его надмолекулярных структурах. Так, работами [6—7] показано, что блочный и супензионный ПВХ имеют глобуллярную структуру, что объясняется природой взаимодействия полимера с собственным мономером. Известно также [8], что при переработке ПВХ методом вальцевания, т. е. при наложении сдвиговых усилий и нагревании, исходная глобуллярная структура разрушается и формируется структура фибрillярного типа.

В связи с этим было высказано предположение о том, что особенности ПВХ в процессе монолитизации также связаны с преобразованием надмолекулярных структур. Для проверки этого предположения были проведены электронномикроскопические исследования структуры образцов ПВХ различной степени монолитности.

К статье И. М. Монич и др.

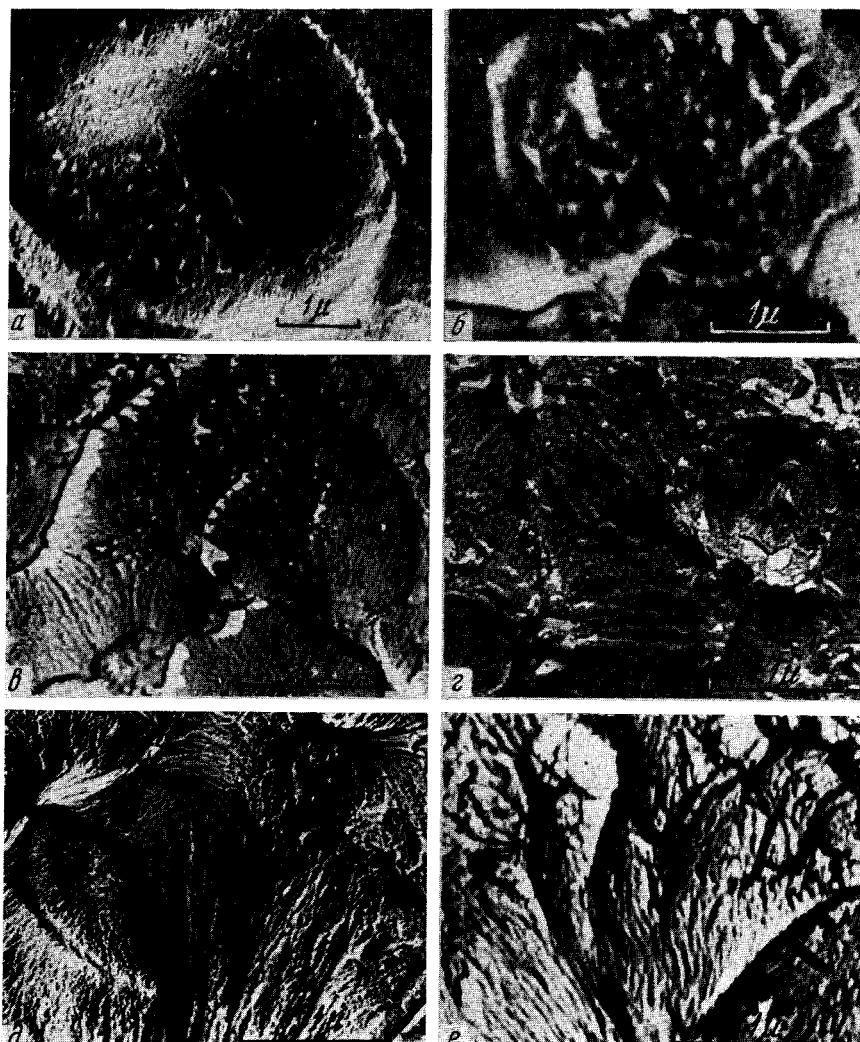


Рис. 7. Реплики с изломов образцов, спрессованных при давлении 100 кГ/см^2 и температурах ($^{\circ}\text{C}$):
а — 100; б — 115; в — 130; г — 140; д — 150; е — 150, после отжига при 110° в течение 3 час.

Применили одноступенчатые угольные реплики, оттеняемые Mn или Pt / Pd, где Pt / Pd означает смесь платины с палладием. Образцы перед раскалыванием охлаждали до температуры жидкого азота. Отслаивание реплик проводили в циклогексаноне. Исследовали образцы, полученные при давлении 100, 400 кГ/см² и выше и температурах 100, 115, 140, 150 и 160°. Таким образом были взяты образцы, полученные как в области

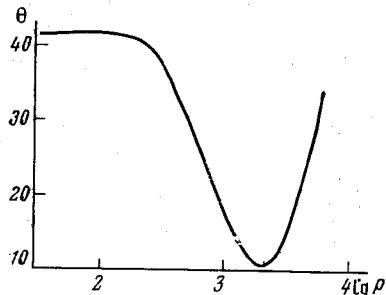


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость коэффициентов светопропускания (θ) образцов ПВХ от давления прессования (P , кГ/см²)

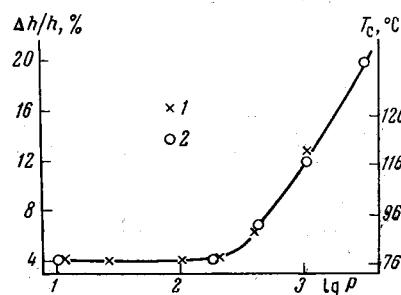


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость относительного восстановления высоты образцов $\Delta h / h$ (1) и T_c поливинилхлорида (2) от давления (P)

истинной монолитизации, так и за ее пределами и электронномикроскопически (рис. 7) удалось проследить за изменениями, происходящими в структуре ПВХ и с этой точки зрения дать объяснение процессу монолитизации.

В образцах, полученных при 100 и 115° ($P = 100$ кГ/см²) излом, как правило, проходит по поверхностям отдельных частиц исходного порошка ПВХ. Отчетливо видны деформированные зерна порошка и границы между ними (рис. 7, а). Эта картина, наблюдаемая в условиях, далеких от условий истинной монолитизации, хорошо согласуется с данными, вытекающими из зависимости относительного восстановления высоты образцов при отжиге от температуры монолитизации. Действительно, большая величина $\Delta h / h$ свидетельствует о том, что необратимое сращивание зерен ПВХ в этих образцах практически не имеет места. Однако уже при температуре монолитизации 115° в отдельных местах, где прочность связи между частицами максимальна и приближается к когезионной прочности самих частиц, излом идет внутри зерна, что дает возможность наблюдать его глобулярное строение (рис. 7, б). По мере увеличения температуры монолитизации возрастает степень необратимого сращивания зерна и вместе с тем увеличивается вероятность прохождения трещины при изломе внутри зерна. Поэтому при 130° вскрытых зерен гораздо больше, чем при 115°.

При дальнейшем приближении температуры к области истинной монолитизации в структуре ПВХ происходят более глубокие изменения. Так, при 130° на репликах начинают появляться фибрillлярные образования (рис. 7, в), а при 140° и далее фибрillлярная структура ПВХ становится преобладающей (рис. 7, г, д). Фибрillлярные образования чаще всего собраны в пучки, которые имеют веерообразную форму. Такой характер расположения фибрillл обязан, очевидно, распределению напряжений в образце ПВХ при его прессовании, а фибрillизация исходной глобулярной структуры отражает реализацию сдвиговых напряжений в образце приложении давления.

Наличие в образцах участков, где присутствуют одновременно и глобулярная и фибрillлярная структуры (рис. 7, в, г) связано с тем, что при данных условиях не весь образец находится в равных условиях относительно внутренних напряжений, и перестройка структуры проходит неодинаково по всему объему.

При давлениях, больших (400 кГ/см^2), фибрillярные структуры в образцах не наблюдаются ни при каких температурах монолитизации. Сопоставление данных электронномикроскопического эксперимента с результатами исследования свойств образцов ПВХ, изготовленных в разных областях монолитизации, свидетельствует о том, что процесс истинной монолитизации связан со структурными превращениями, приводящими к образованию фибрillярных надмолекулярных структур в области истинной монолитизации. Причем эти структуры являются весьма устойчивыми, так как отжиг, например, при 110° в течение 3 час., не приводит к каким-либо заметным изменениям (рис. 7, e).

Можно полагать, что для ПВХ характерно такое своеобразное поведение, когда он, не плавясь, перестраивает свою надмолекулярную структуру в соответствии с условиями.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В. А. Каргину за ценные советы и замечания при обсуждении данной работы.

Выводы

1. Изучены основные закономерности процесса монолитизации порошкообразного поливинилхлорида (ПВХ). Показано, что можно выделить область температур и давлений, в которой при прессовании получаются истинно монолитные образцы.

2. Установлено, что область истинной монолитизации ПВХ не связана с переходом полимера в вязко-текущее состояние.

3. Найдено критическое давление (400 кГ/см^2), выше которого истинные монолиты ПВХ не получаются ни при каких температурах.

4. В результате электронномикроскопического исследования структуры образцов различной степени монолитности показано, что процесс истинной монолитизации ПВХ связан со структурными превращениями.

Институт хлорорганических продуктов
и акрилатов

Поступила в редакцию
8 I 1966

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.
- С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 5, 1513, 1963.
- С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 1, 1357, 1959.
- Ю. В. Овчинников, Диссертация, 1961.
- Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
- Д. Н. Борт, Диссертация, 1965.
- Л. И. Видяйкина, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 8, 390, 1966.
- Ю. В. Овчинников, С. А. Аржаков, Л. А. Игонин, Труды по химии (Горький), т. I, 1959, стр. 203.
- С. А. Аржаков, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 1854, 1963.

STUDY OF MONOLITH FORMATION OF POLYVINYLCHLORIDE

I. M. Monich, L. I. Vidyaykina, S. A. Arzhakov, N. A. Okladnov,
I. N. Razinskaya

Summary

At study of monolith formation of polyvinylchloride (PVC) it has been shown that there exists interval of temperatures and pressures of true monolith samples formation which is not connected with transfer of the polymer into viscous flow state. Critical pressure of PVC monolith formation is explained by the rise of the chain rigidity with pressure. By means of electron microscopy it has been shown that monolith formation is related to structural transformation on supermolecular level. Relaxation of internal stresses at action of temperature and pressure of PVC brings about rising of fibrillar structures instead of the original globular one.