

Выводы

1. Показано, что введение в гидрохлорид СКИ-3 различных весовых долей сорбиновой кислоты меняет в довольно широких пределах средний размер сферолитов.

2. Показано, что пленки, содержащие 3% сорбиновой кислоты, при содержании 10% диоктилсебацината при равных условиях пленкообразования характеризуются наибольшим значением разрушающего напряжения, наибольшим значением максимального относительного удлинения, наименьшей паро- и водопроницаемостью.

3. На кривой зависимости размеров сферолитов от содержания сорбиновой кислоты обнаружены два участка: на первом преобладает увеличение скорости роста сферолитов с увеличением содержания сорбиновой кислоты, на втором — рост числа центров кристаллообразования.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
28 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. А н д р и а н о в а, Диссертация, 1963.
2. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, Э. М. Роговая, Н. П. Громова, Высокомолек. соед., 6, 1868, 1964.
3. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, А. М. Вассерман, Докл. АН СССР, 146, 656, 1962.
4. Л. И. Надарейшилли, Диссертация, 1964.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. Я. Рапопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 2090, 1964.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 229, 1956.
9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 163, 1194, 1965.

УДК 678.01:53

О МЕХАНИЗМЕ УПЛОТНЕНИЯ И МОНОЛИТИЗАЦИИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

С. А. Аржаков, И. Н. Разинская, Л. П. Крапивина

Задачей настоящей работы явилось изучение механизма уплотнения и монолитизации полиметилметакрилата (ПММА), поливинилхлорида (ПВХ), изотактического и атактического полистирола (ПС) в области температур от 20 до 200° и в интервале давлений до 5000 кГ/см².

Снимались кривые сжатия, которые представляют собой зависимость абсолютной деформации порошкообразной системы от удельного давления для определенной навески порошка, помещенной в обогреваемую цилиндрическую пресс-форму. Кривые сжатия снимали в следующем порядке: навеску полимера в количестве 0,25 г засыпали в пресс-форму и выдерживали 15—20 мин. при комнатной температуре под давлением 300 кГ/см². Затем давление снимали и образец нагревали до заданной температуры, которую в течение всего опыта поддерживали постоянной. Далее проводили нагружение образца на универсальной испытательной машине с постоянной скоростью 0,1 мм/мин. Через определенные интервалы давлений отмечали полную деформацию образца по установленному между зажимающими плитами машины часовому индикатору с ценой деления 0,01 мм. Строили зависимость полной деформации (Δh) от давления (P) при заданной температуре — кривая сжатия.

По характеру зависимости Δh от P кривая сжатия при температурах ниже температуры стеклования T_c делится на три части (рис. 1). На первом участке (I) зависимость Δh от P прямолинейная. Здесь происходит смещение частиц друг относительно друга под действием давления и их упругое деформирование. Форма частиц, которая контролировалась микроскопически, до и после сжатия в пределах давлений участка I не изменяется, что указывает на наличие, главным образом, упругой деформации.

При дальнейшем сжатии полимера (участок II) частицы претерпевают

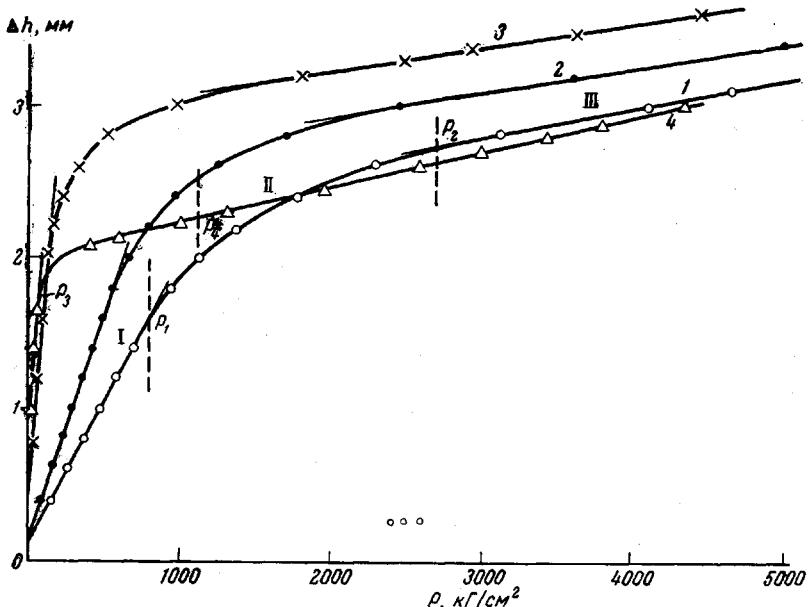


Рис. 1. Кривые сжатия ПММА при температуре опыта ниже и выше температуры стеклования:

1 — 17; 2 — 45; 3 — 96; 4 — 118°

деформацию, приводящую к изменению их сферической формы, которая сохраняется и после снятия давления, что свидетельствует о развитии в полимере вынужденной эластической деформации.

Рассчитанный из участка III коэффициент сжимаемости полимера оказался равным коэффициенту сжимаемости блочного ПММА, что свидетельствует о том, что в этих условиях происходит сжатие монолитной системы в отличие от сжатия системы частиц в условиях интервалов давления участков I и II.

Следовательно, в условиях участка II происходит монолитизация порошкообразной системы полимера за счет вынужденной эластической деформации, приводящей к изменению формы частиц и вследствие этого к заполнению пустот между ними. Этот процесс заканчивается при давлении P_2 , выше которого образец в условиях опыта прозрачен. Однако он находится в сложном напряженном состоянии, которое приводит к появлению границ раздела между зернами полимера после снятия давления, т. е. к потере прозрачности.

Из рис. 1 следует, что с ростом температуры сохраняются все три участка на кривых сжатия. По внешнему виду кривые сжатия при температурах выше T_c аналогичны кривым, полученным ниже T_c (кривая 4, рис. 1). Однако механизмы сжатия здесь существенно отличны. В данном случае мы имеем дело с системой, которая находится в высокоэластическом состоянии уже перед наложением давления. Поэтому первый прямолинейный участок кривых сжатия связан с высокоэластическими деформациями системы, которые вызывают монолитизацию образца. Модуль

упругости системы, рассчитанный по участку кривой выше P_4 , равен модулю блочного стекла. Следовательно, в области давлений выше P_4 система становится монолитным стеклом. Эти представления согласуются с известными фактами роста T_c полимеров с увеличением давления.

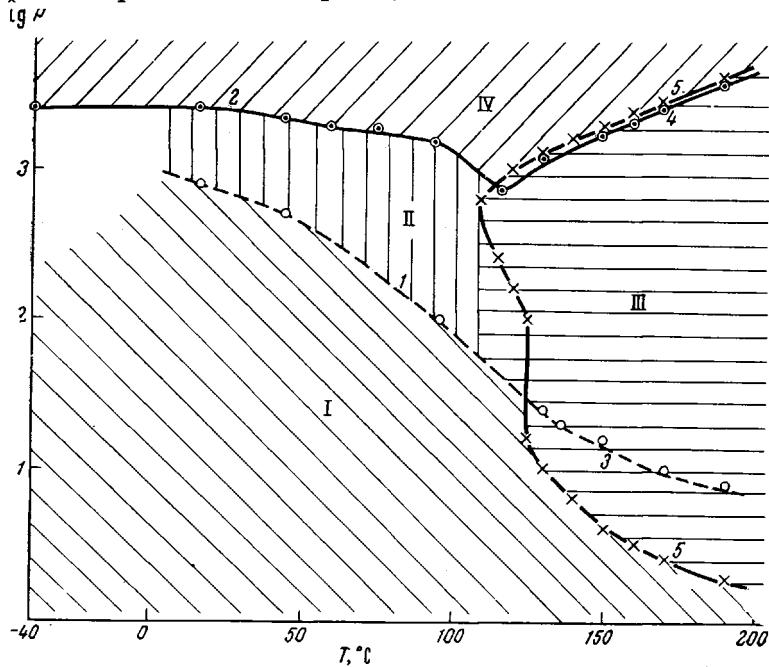


Рис. 2. Зависимость $\lg P$ от температуры:
1 — $\lg P_1$, 2 — $\lg P_2$, 3 — $\lg P_3$, 4 — $\lg P_4$, 5 — кривая прозрачности

На рис. 2 приведена кривая 5, выделяющая область получения прозрачных образцов, полученная по описанному нами ранее методу [1, 2],

и кривые зависимости граничных давлений в зависимости от температуры на криевых сжатия. Плоскость $\lg P - T$ делится этими кривыми на четыре области. В области I при данных условиях опыта не достигается монолитность системы порошка. В пределах области II за счет развития вынужденных эластических деформаций идет процесс монолити-

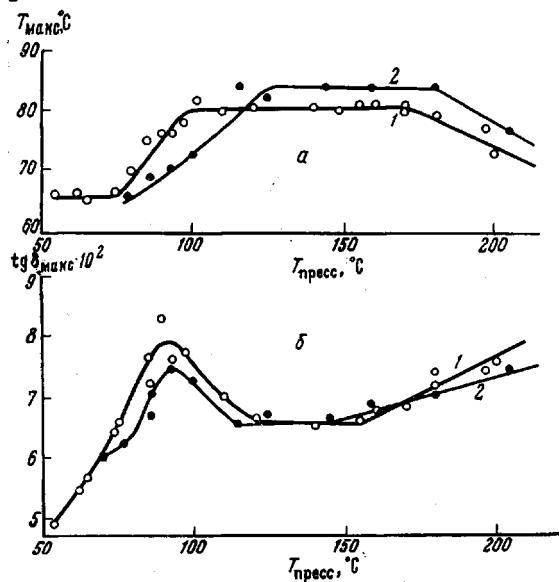


Рис. 3. Зависимость $T_{\text{макс}}$ (а) и величины $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$ (б) от температуры $T_{\text{пресс}}$ и давления прессования образцов:
1 — 200; 2 — 1000 кГ/см²

зации системы. Области III и IV — области существования монолитных образцов. Однако в области IV релаксационный процесс за время эксперимента проходит незначительно. Поэтому внутренние напряжения после

снятия давления приводят к появлению границы раздела между частицами порошка и, следовательно, к потери образцов прозрачности.

Таким образом, с помощью кривых сжатия можно определить области получения монолитных образцов, которые до сих пор определялись нами по прозрачности. Преимуществом первого метода является возможность определения монолитности для непрозрачных кристаллических полимеров (например, изотактический ПС).

Одновременно определяли зависимость T_c образцов ПММА от температуры прессования при давлениях 200 и 1000 кГ/см². T_c определяли по максимуму температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\tg \delta$) на мосте МЛЕ-1 при частоте 1 кгц (рис. 3). На том же рисунке представлена аналогичная зависимость величины максимума $\tg \delta_{\max}$. T_c увеличивается в областях I и II и остается постоянной в области III (рис. 2), а величина $\tg \delta_{\max}$ проходит через максимум в области температуры прессования 95°. По-видимому, подвижность макроцепи будет в значительной степени зависеть от плотности упаковки порошкообразной системы: чем более плотная упаковка, тем при более высоких температурах (T_{\max}) $\tg \delta$ проходит через максимум (рис. 1, области I и II). Когда же плотность упаковки материала максимальна и не зависит от температуры прессования, температурное положение $\tg \delta_{\max}$ перестает изменяться (рис. 2, область III).

Уменьшение T_c и рост $\tg \delta_{\max}$ при высоких температурах прессования (выше 170°) связаны с выделением мономера при термодеструкции ПММА.

Выводы

1. Изучены кривые сжатия порошкообразных полиметилметакрилата, поливинилхлорида, атактического и изотактического полистиролов в области температур от 20 до 200° и в интервале давлений от 0 до 5000 кГ/см². На кривых сжатия обнаружены граничные давления, которые отделяют области упругого деформирования системы, область эластических деформаций порошка и область сжатия монолитного материала (P_1 и P_2 при температурах ниже T_c). Граничные давления на кривых сжатия при температурах выше T_c определяются монолитизацией порошкообразной системы (выше P_3) и стеклованием монолита (выше P_4). Кривыми температурной зависимости $\lg P_1$, $\lg P_2$, $\lg P_3$ и $\lg P_4$ на плоскости давление — температура выделяются области монолитизации порошкообразных полимеров.

2. Показано, что T_c прессованного образца также зависит от области, в которой спрессован образец: T_c максимальна для образца, полученного в области монолитизации.

Научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию
19 XII 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, 1438, 1959.