

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 12

1975

УДК 541.64:539.5

ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ МОНОЛИТИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

C. A. Аржаков, Г. С. Лодыгина, А. Е. Скоробогатова

Изучены деформация порошкообразной системы аморфных полимеров и изменение высоты образцов, полученных монолитизацией при различных температурах и давлениях. Показано, что сращиванию частиц порошка в определенном интервале давлений предшествует развитие вынужденной эластичности. В процессе прогрева спрессованных образцов значительная часть деформации релаксирует ниже температуры стеклования полимера, остальная часть проявляет себя в интервале стеклования. Соотношение между низкотемпературной и высокотемпературной составляющими релаксации определяется температурой и давлением монолитизации. Особенности релаксационных процессов при монолитизации порошкообразных полимеров интерпретированы на основании представлений о вынужденно-эластической релаксации аморфных полимеров.

В серии работ, посвященных закономерностям превращения порошкообразных аморфных полимеров в монолитный материал, было отмечено, что в отличие от низкомолекулярных веществ при сжатии полимерных порошков проявляется своеобразие релаксационных свойств, обусловленное особенностями строения макромолекул [1–3].

Изучение монолитизации проводили в замкнутой пресс-форме в широком интервале температур и давлений, причем нагрузку к полимеру прикладывали, как правило, перед его нагреванием. По визуальной оценке прозрачности образцов после их выдержки при температуре монолитизации и последующего охлаждения под нагрузкой определяли область температур и давлений, в которой порошкообразная система превращалась в монолит, прозрачный при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Такая область для ПММА приведена на рис. 1 (кривая 3).

Особенностью монолитизации, как отмечалось ранее, является то, что прозрачные образцы получаются лишь в определенном интервале давлений при соответствующих температурах. При воздействии на систему давлениями выше этого интервала образцы непрозрачны.

Отмеченное необычное поведение полимерной системы было объяснено повышением температуры стеклования T_c полимера при высоких давлениях [2]. Признавая несомненный факт понижения гибкости молекулярной цепи в условиях выше верхней ветви кривой $\lg p - T$, ограничивающей область получения прозрачных образцов, необходимо отметить, что ее положение не обусловлено непосредственно зависимостью T_c от давления. Действительно, если охладить образец ПММА или ПВХ, находящийся под давлением выше области $\lg p - T$, до температуры жидкого азота, то он сохраняет прозрачность при этой температуре и после снятия нагрузки. Однако в процессе прогревания до комнатной температуры образец становится непрозрачным.

Следовательно, уже при температурах на десятки градусов ниже T_c в таком образце протекают релаксационные процессы, приводящие к нару-

шению плотного контакта между частицами. Иными словами, величина напряжений, релаксирующих ниже комнатной температуры, и определяет положение верхней ветви кривой $\lg p - T$.

Если проводить сжатие порошкообразной системы или снимать нагрузку после монолитизации при других температурах, то кривая $\lg p - T$ будет располагаться иначе. В частности, об этом свидетельствует положение кривой в том случае, когда систему сначала нагревали до температуры монолитизации, а затем прикладывали нагрузку [2].

Для выяснения природы релаксационных процессов, проявляющихся в стеклообразном состоянии, остановимся на особенностях деформации

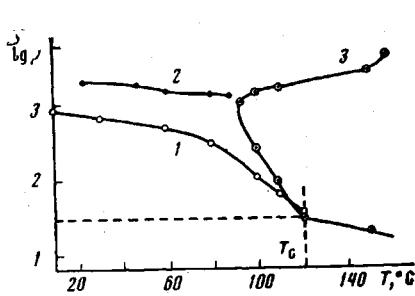


Рис. 1

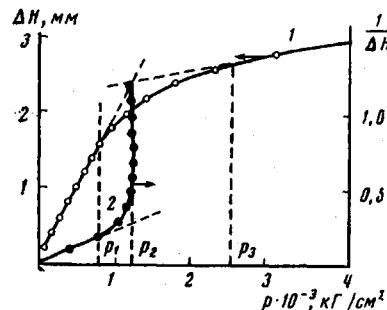


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg p$ от температуры для ПММА:
1, 2 — начало развития и предел вынужденной эластичности соответственно; 3 — область получения прозрачных образцов [4]

Рис. 2. Кривые сжатия порошкообразного [4] (1) и блочного образцов ПММА (2)

порошкообразной системы аморфных полимеров в замкнутой пресс-форме. Такая кривая сжатия порошка ПММА, взятая из работы [4], приведена на рис. 2 (кривая 1). Кривая 2 на этом же рисунке представляет собой изотерму одноосного сжатия блока ПММА, снятую при той же скорости нагружения.

Начальные участки обеих кривых линейны и свидетельствуют об упругой деформации блока и порошкообразной системы до давления p_1 . Давление p_2 соответствует пределу вынужденной эластичности полимера, а при давлении p_3 порошкообразная система монолитна, что подтверждается равенством коэффициента сжимаемости блочного полимера при всестороннем сжатии и коэффициента сжимаемости, определенного из кривой 1 при давлениях выше p_3 .

Интервал давлений $p_1 - p_3$ характеризует развитие вынужденно-эластической деформации и заполнение за счет этого свободного межчастичного объема в порошкообразной системе. Зависимости давлений p_1 и p_3 от температуры для ПММА были приведены в работе [4]. Из этих данных следует (рис. 1, кривые 1 и 2), что при давлениях монолитизации 30—50 kG/cm^2 в порошкообразной системе проявляется лишь упругая деформация вплоть до T_c полимера. В этих условиях не может осуществляться монолитизация, так как не достигается плотный контакт между частицами.

В интервале давлений от 30—50 до 800 kG/cm^2 сжатие при комнатной температуре также происходит в основном на режиме гуковской упругости, однако при нагревании под давлением система подвергается вынужденно-эластической деформации, и при температурах в интервале стеклования можно получить образец, прозрачный при комнатной температуре.

Обнаруженное явление низкотемпературной релаксации образцов, полученных монолитизацией порошкообразных аморфных полимеров при различных температурах и давлениях, послужило причиной изучения их

поведения в широком температурном интервале при последующем прогревании.

С этой целью спрессованный в определенных условиях образец охлаждали жидким азотом под давлением, затем извлекали при этой температуре из пресс-формы и на специально приспособленном толщиномере измеряли его высоту при повышении температуры со скоростью 1 град/мин. Таким образом были определены зависимости изменения высоты образцов от температуры для различных условий прессования порошкообразных ПММА и ПВХ, представленные на рис. 3.

Из приведенных кривых восстановления видно, что значительная часть деформации релаксирует при температурах ниже T_c . Остальная часть про-

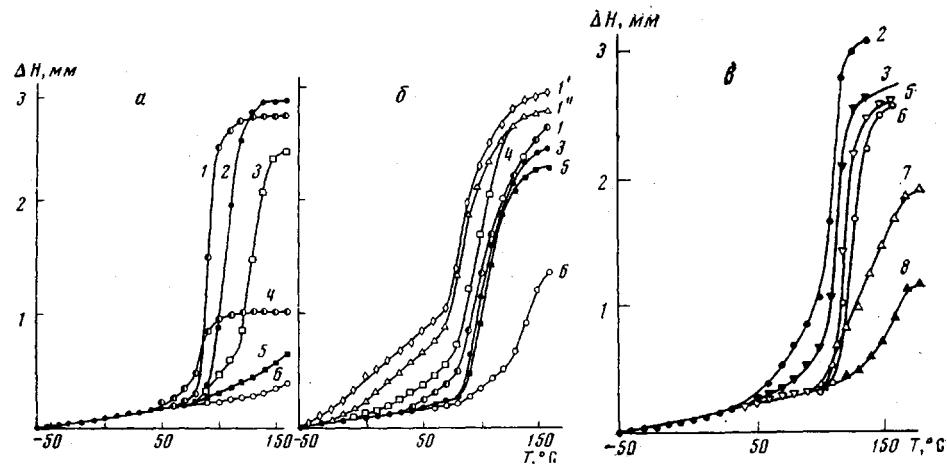


Рис. 3. Кривые восстановления образцов ПВХ (а, б) и ПММА (в), спрессованных под давлением 50 (а) и 2000 кГ/см² (б, в).

Температуры прессования, °С: 1 — 80, 1' — 20, 1'' — 40, 2 — 100, 3 — 120, 4 — 60, 5 — 140, 6 — 160, 7 — 180, 8 — 200

является в интервале стеклования или выше его. Соотношение между низкотемпературной и высокотемпературной составляющими релаксации определяется температурой и давлением монолитизации.

Особенности указанных релаксационных процессов можно объяснить на основании двух механизмов вынужденно-эластической деформации и последующей релаксации полимера, предложенных в работе [5] и подробно рассмотренных позднее в работе [6] на примере ПММА, подвергнутого одноосному сжатию. Сущность этих представлений сводится к тому, что в общем случае вынужденно-эластическая деформация распадается на две составляющие, одна из которых релаксирует при низкой температуре ε_1 , а другая — в температурном интервале стеклования ε_2 . Вклад каждой из составляющих зависит от температуры деформирования и величины общей деформации при фиксированной температуре $\varepsilon_{обш}$. Явление низкотемпературной релаксации было названо вынужденно-эластической релаксацией и связано с существенной неоднородностью аморфного полимерного тела.

Попытаемся более четко объяснить процесс монолитизации с позиций вынужденно-эластической релаксации.

Мы уже указывали выше, что превращение порошка аморфного полимера в монолит при определенных давлениях проходит через вынужденно-эластическую деформацию. Следовательно, релаксация деформации таких образцов должна определяться двумя составляющими — ε_1 и ε_2 . Отсюда очевидно, что прозрачность монолита при комнатной температуре свидетельствует о релаксации в процессе монолитизации той части ε_1 , которая проявляется себя при температуре, равной или ниже комнатной. Поэтому

можно полагать, что верхняя ветвь кривой $\lg p - T$ показывает ту температуру, до которой нужно нагреть полимер под приложенной нагрузкой, чтобы доля вынужденно-эластической релаксации, проявляющейся при комнатной температуре, не приводила к нарушению плотного контакта между частицами порошка.

По-видимому, на величину ϵ_1 , ответственную за устойчивость системы в стеклообразном состоянии, должен влиять характер межмолекулярного взаимодействия в полимере, что видно из рис. 4 (кривые 1, 1') на примере ПАН и полиметакриламида (ПМАА). На приведенных кривых нет верхнего предела по давлению. Отсутствие верхней ветви свидетельствует, что

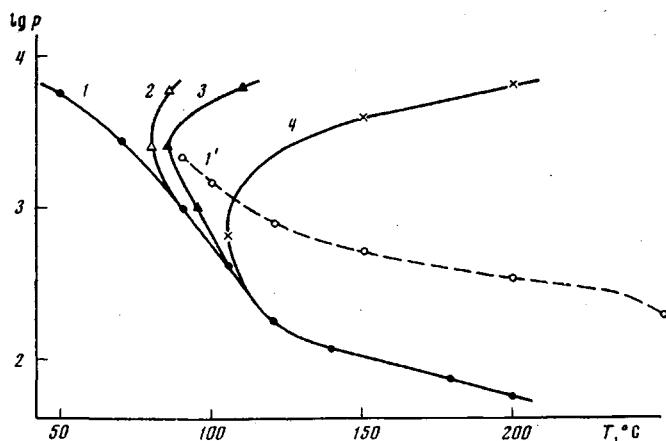


Рис. 4. Зависимость $\lg p$ от температуры для исходных образцов ПАН (1), ПМАА (1'), образцов ПАН, прогретых при 140 (2), 180° (3), и ПАН, полученного измельчением образцов, спрессованных при 170° давлением 1000 кГ/см² [7] (4)

в этих случаях доля ϵ_1 , релаксирующую при температурах ниже или равной комнатной, не приводит к такому нарушению контакта между частицами, который мог бы превратить систему в непрозрачную.

Такое поведение указанных полимеров объясняется, по нашему мнению, сильным межмолекулярным взаимодействием за счет наличия полярных групп. Если же перед монолитизацией порошок ПАН прогреть до температуры, при которой образуются внутримолекулярные циклы, то при монолитизации такого полимера область получения прозрачных образцов ограничена верхним пределом по давлению из-за уменьшения межмолекулярного взаимодействия [7].

Таким образом, в процессе превращения порошков аморфных полимеров в монолитный материал система претерпевает сложную деформацию сжатия, на различных участках которой проявляются и упругость, и вынужденная эластичность. Свойства полученных образцов в стеклообразном состоянии определяются соотношением между высокотемпературной и низкотемпературной составляющими релаксации. Прозрачность образцов при комнатной температуре определяется релаксацией той доли вынужденно-эластической деформации, которая может привести к нарушению плотного контакта между частицами порошка в интервале температур ниже комнатной. Оптимальные свойства изделий, получаемых из порошков, зависят от релаксации в процессе монолитизации высокотемпературной составляющей вынужденно-эластической деформации.

Авторы благодарят В. А. Кабанова и Б. П. Штаркмана за участие в обсуждении результатов работы.

Поступила в редакцию
5 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, 120, 1062, 1958.
 2. С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 1, 1351, 1959.
 3. Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., А10, 2713, 1968.
 4. С. А. Аржаков, И. Н. Разинская, Л. П. Крапивина, Высокомолек. соед., Б10, 250, 1968.
 5. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б13, 318, 1971.
 6. А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 211, 151, 1973.
 7. С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Г. Л. Слонимский, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 5, 1196, 1963.
-