

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**  
*Краткие сообщения*

**Том (Б) XXII**

**1980**

**№ 10**

**УДК 541.64:539.2**

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ МОНОЛИТНОГО ТЕЛА  
ИЗ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОРOMETРИЧЕСКИМ  
И МИКРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**

**Лодыгина Г. С., Батуева Л. И., Маринин В. Г.,  
Скоробогатова А. Е., Борт Д. Н., Аржаков С. А.**

В ранее опубликованных работах [1, 2], посвященных получению монолитных тел из полимерных порошков, была показана сложная зависимость свойств материала от условий монолитизации (температуры, давления и времени их воздействия). Эти свойства в значительной степени определяются долей релаксации внутренних напряжений, возникающих в образце при сжатии порошкообразной системы.

Изменение линейных размеров сформованных образцов при последующем прогревании определяется не только температурой прогревания, но и условиями их приготовления (температурой и давлением при заданных временных параметрах монолитизации). Если в процессе монолитизации внутренние напряжения успевают отрелаксировать, то последующее прогревание выше  $T_c$  не приводит к заметным изменениям размеров образцов. Прогревание образцов с сохранившимися в них внутренними напряжениями до  $T_c$  или выше ее сопровождается нарушением плотного контакта между частицами порошка и изменением линейных размеров образца. Релаксация этих напряжений сопровождается релаксацией деформации исходных частиц порошка.

Поскольку релаксация деформации связана с изменением размеров отдельных частиц порошка, их формы и взаимного расположения, нам представлялось целесообразным изучить морфологические и порометрические характеристики спрессованных, а затем прогретых образцов. Данные об изменении размеров и формы частиц, а также свободного межчастичного объема на разных стадиях прогревания необходимы для понимания физической картины релаксации деформации образцов, полученных монолитизацией.

Использовали супспензионный ПВХ марки С-55 ( $K_f=57$ ), спрессованный в замкнутой пресс-форме. Навеску полимера 0,5 г сжимали давлением 200 кГ/см<sup>2</sup>, нагревали до заданной температуры и выдерживали в течение 15 мин. Образец извлекали из пресс-формы после охлаждения его под давлением до температуры -60 - -70° и восстанавливали, измеряя высоту с помощью специально приспособленного для этой цели толщиномера. Скорость нагревания при прессовании и восстановлении составляла 1 град/мин. По результатам измерений строили кривую восстановления, представляющую собой зависимость изменения высоты от температуры. Для снятия порометрических характеристик и проведения микроскопических исследований восстановление заканчивали на разных стадиях.

Об изменении формы зерен при восстановлении судили по данным оптической микроскопии. Препаратами для исследований служили тонкие срезы или плоские шлифы, получаемые с помощью стального лезвия. Срезы фотографировали на микроскопе МИК-1.

Метод эталонной контактной порометрии описан в работе [3]. Возможность его использования основана на равновесном распределении рабочей жидкости между порами приведенных в контакт образцов и эталонов, которое достигается в соответствии с законами Лапласа и Кельвина – Томсона [4].

Исходные зерна порошка ПВХ, использованного в экспериментах, имели стеклообразный характер, что свидетельствует об их высокой монолитности. Методом контактной эталонной порометрии также не удалось обнаружить наличия внутренних пор в таких зернах. Это означает, что исходный ПВХ не содержит пор, радиусы которых превышают нижнюю границу чувствительности метода, а именно 10 Å [3]. Поромет-

тические характеристики таблетированных образцов связаны, таким образом, исключительно с характером пор, формирующихся между поверхностями деформированных зерен порошка.

Кривые восстановления (рис. 1) характеризуются несколькими участками. Начальный участок, совпадающий для всех образцов, обусловлен тепловым расширением полимера. Отчетливое изменение в высоте образцов наблюдается с температурой стеклования (в интервале 70–80°). Вместе с тем, с наибольшей скоростью восстановление протекает в температурной области, близкой к температуре получения образца.

Порометрическим измерениям и микроскопическому исследованию подвергали образцы, спрессованные при температуре 120° (рис. 1, кривая 2) и отожженные до температур 20, 75, 95, 110, 120°. Образцы, отожженные в области температур до 95°, совершенно не

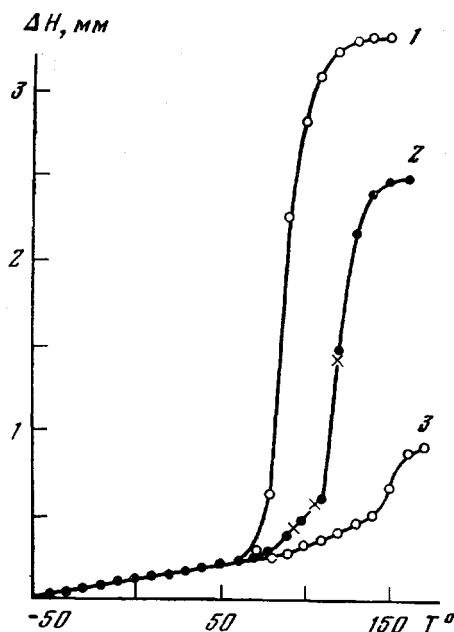


Рис. 1. Кривые восстановления образцов ПВХ, спрессованных давлением 200 кГ/см<sup>2</sup> при 80 (1), 120 (2), 140° (3)

впитывают рабочую жидкость (декан), используемую в методе контактной эталонной порометрии, т. е. характеризуются нулевой пористостью. Как следует из микрофотоснимка срезов (рис. 2), для таких образцов характерна очень плотная упаковка многогранников, в которые превратились зерна ПВХ при прессовании в условиях всестороннего сжатия. Интересно отметить, что несмотря на то, что граница раздела между зернами четко фиксируема (рис. 2), сама таблетка является практически прозрачной. Это служит подтверждением уже высказанному ранее предположению [5] о том, что для получения прозрачной таблетки из порошкообразного материала достаточно привести в состояние плотного контакта отдельные зерна полимера без исчезновения границ раздела между ними.

На кривой распределения радиусов пор по размерам для образцов, отожженных при температурах около 95° (рис. 3, кривая 1), наблюдается четкое проявление двух максимумов. Один максимум в области пор ~5 мкм, другой — в области ~20 мкм. Относительная доля пор каждой из двух групп примерно одинакова.

Первый из этих максимумов можно связать, по-видимому, с наличием пор между зернами-многогранниками. Хотя микрофотоснимок срезов таких образцов свидетельствует о том, что большинство зерен еще находится в виде многогранников, достаточно плотно прижатых друг к другу, однако можно предположить, что этот контакт между ними кое-где уже нарушает-

ся, и появляется свободный межчастичный объем. Наличие же второй группы пор с радиусом, равным  $\sim 20 \text{ мкм}$ , можно связать с восстановлением некоторых отдельных более мелких зерен-многогранников до исходной сферической формы.

При достоверности такого предположения следует считать, что при полном восстановлении формы и размеров зерен последние около точек



Рис. 2. Микрофотоснимок среза таблетки ПВХ, спрессованной при  $120^\circ$  давлением  $200 \text{ кГ/см}^2$  и отожженной до  $95^\circ$

своего касания должны содержать поры одинаковых размеров и одинаковой конфигурации. В этом случае увеличение на программах доли пор радиуса  $\simeq 20 \text{ мкм}$  может служить признаком восстановления зернами своего исходного состояния, а высота максимума — мерой этого восстановления.

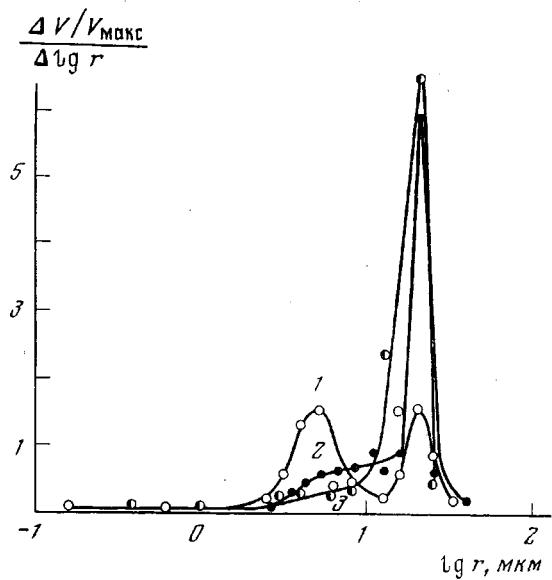


Рис. 3. Порограммы таблетированных образцов ПВХ, релаксацию которых приостанавливали при  $95$  (1),  $110$  (2) и  $120^\circ$  (3) (на кривой восстановления (рис. 1) этим образцам соответствуют точки, обозначенные звездочками)

Правомерность такого суждения подтверждается характером порограмм и морфологией срезов образцов, прогретых до более высоких температур. Из порограмм видно, что с увеличением температуры прогревания максимум кривой распределения пор по радиусам уширяется (рис. 3, кривые 2,

$\beta$ ), а доля пор, приходящихся на левую ветвь кривой уменьшается. При этом становится более резким максимум в области размеров пор  $\sim 20 \text{ мкм}$  и увеличивается доля этих пор. Из микрофотоснимков также следует (рис. 4), что с ростом температуры прогревания таблеток все большая часть зерен приобретает исходную сферическую форму.

Качественный скачок в восстановлении сферической формы зерен наблюдается при температурах прогревания, соответствующих началу области наибольшей скорости восстановления на кривых релаксации. При со-поставлении температуры начала возрастания скорости восстановления



Рис. 4. Микрофотоснимок среза таблетки ПВХ, спрессованной при  $120^\circ$  давлением  $200 \text{ кГ/см}^2$  и отожженной до  $120^\circ$

(рис. 1, кривая 2) с температурой, при которой имеет место качественный скачок релаксации формы зерен до сферической (рис. 4), видно, что эти температуры близки друг к другу, т. е. только при температурах выше температуры прессования образца полностью размораживаются все напряжения, созданные в нем при прессовании. Релаксация же деформации, связанная с размораживанием напряжений, приводит как к макровосстановлению исходных размеров образца, так и, как видно из микроскопических и порометрических данных, к полному восстановлению элементарных структурных единиц — зерен, из которых состоит образец.

Наблюдаемые явления можно объяснить тем, что при прессовании в образцах образуются внутренние напряжения с большими временами релаксации. Образование этих напряжений может быть связано с внутренней перестройкой и ассоциацией полимерных макромолекул, обусловленных действием температуры и давления при монолитизации, подобно тому, как, например, протекает перестройка кристаллической структуры некоторых кристаллических полимеров в результате отжига под давлением [6].

Поступила в редакцию  
30 V 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Аржаков, Г. С. Лодыгина, А. Е. Скоробогатова, Высокомолек. соед., А17, 2798, 1975.
2. Г. С. Лодыгина, А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., Б20, 426, 1978.
3. Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин, Е. И. Школьников, В. С. Багоцкий, Докл. АН СССР, 232, 603, 1977.
4. Ю. М. Вольфович, А. В. Неймарк, В. Е. Сосенкин, Л. И. Хейфец, Докл. АН СССР, 228, 415, 1976.
5. С. А. Аржаков, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1975.
6. S. Gogolewski, A. J. Pennings, Polymer, 18, 654, 1977.