

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЙ НА САМОСЛИПАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Ю. В. Овчинников, К. С. Минскер, Л. А. Игонин

В процессах переработки полимерных материалов важную роль играют явления самослипания. В настоящее время более подробно исследовано самослипание каучукообразных полимеров [1—6] и имеется весьма мало работ, посвященных изучению слипания термопластов [7—9]. В работе [8] исследовалось влияние температуры и давления на самослипание ряда аморфных порошкообразных полимеров. Было показано, что для каждого исследованного полимера существует определенная область давлений и температур (кривая $P - T$), ограничивающая возможность образования прозрачных изделий при прессовании. Применение давлений прессования порядка 800—1000 кГ/см² уже заметно сдвигает температуру стеклования аморфных полимеров к более высоким температурам.

Нам представлялось интересным исследовать в широком интервале температур и давлений самослипание порошкообразных полимеров, имеющих высокоупорядоченную структуру. В связи с этим следует указать на работу [11], в которой обсужден вопрос о спекании заготовок, таблетированных в широком интервале давлений, из кристаллического полимера — фторопласта-4. В этой работе было показано, что прозрачные изделия из фторопласта-4 (т. пл. 327°) можно получить лишь при температурах выше 340° и удельных давлениях таблетирования не ниже 50 кГ/см². Авторы считают, что при более низких температурах прозрачные образцы не образуются в силу недостаточной скорости взаимной диффузии цепных молекул, а удельные давления таблетирования малы (ниже 50 кГ/см²) для обеспечения достаточного контакта между частицами.

В настоящей работе исследовались условия образования прозрачных изделий из твердого порошкообразного полипропилена. Полипропилен был получен обычным путем в присутствии каталитической системы триэтилалюминий — треххлористый титан. Количественное распределение по фракциям: атактическая фракция 15%, стереоблоковая фракция 10% и изотактическая 75% весовых. Таким образом, общее количество кристаллического полимера составляло ~85%. Молекулярный вес, определенный из значения характеристической вязкости в *o*-ксилоле при 120° [10] равнялся 62 000.

Образцы из полипропилена в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной 2 мм прессовали в обогреваемой цилиндрической прессформе. Навеску полимера помещали в прессформу при комнатной температуре, на нее давали определенное давление; после этого температуру прессформы поднимали до заданной величины и при этой температуре образец выдерживали в течение 15 мин. После охлаждения до 50° давление снималось и образец извлекали из прессформы. Визуально оценивали прозрачность образца для видимого света.

Серия запрессовок для ряда температур и давлений позволяла построить кривую $P - T$, ограничивающую область температур и давлений, при которых получаются прозрачные образцы.

Поскольку полипропилен выше температуры плавления становится маловязким и способен легко протекать в зазоры между пuhanсоном и

прессформой, в прессформу вкладывали специальные уплотнительные прокладки из фторопласта. Такая конструкция прессформы позволяла работать с расплавом полимера при давлениях выше 1000 кГ/см^2 .

На рис. 1 приведена кривая $P - T$ для полипропилена. Сравнивая область температур и давлений, ограничивающих получение прозрачных образцов из аморфных полимеров [8] с аналогичной областью для полипропилена, мы видим, что в последнем случае нижней ветви кривой $P - T$ не наблюдается. В этом случае наблюдается лишь верхняя ветвь, выше которой при выбранном нами режиме прессования образуются только непрозрачные образцы. При температурах выше температуры плавления полимера (169°) имеет место образование прозрачных изделий во всем интервале температур и давлений, ограниченных кривой $P - T$. Как видно из рис. 1, кривая пересекает ось температур в точке, соответствующей температуре плавления полипропилена. При любых давлениях ниже температуры плавления полимера слизание частиц материала с исчезновением границ раздела между зернами не имеет места. В данном случае полимер сохраняет высокоупорядоченное кристаллическое состояние вплоть до температуры плавления, а диффузионные процессы или просто взаимное проникновение отдельных участков цепных молекул недостаточны, чтобы обеспечить образование прозрачных образцов. Приложение давления хотя и способствует увеличению общей площади контакта, но не обеспечивает исчезновение границ физического раздела в силу высокой упорядоченности полимера и незначительной скорости взаимной диффузии цепных молекул.

Выше температуры плавления прозрачные образцы образуются при сколь угодно малых удельных давлениях. Нарушение высокой упорядоченности, малая вязкость расплавленного полипропилена, достаточная скорость диффузии цепных молекул обеспечивают в этом случае слипание зерен материала как под давлением, так и без внешнего воздействия.

Причины образования непрозрачных образцов при давлениях, соответствующих значению выше кривой $P - T$, следует искать, очевидно, во влиянии давлений на температуру плавления полипропилена. Сдвиг температуры плавления под давлением для кристаллических полимеров является хорошо известным фактом [12—17].

В нашем случае, очевидно, граница перехода непрозрачных образцов к прозрачным соответствует переходу кристаллического, высокоупорядоченного полимера к аморфизованному и менее упорядоченному, т. е. кривая $P - T$ в данном случае характеризует зависимость температуры плавления полипропилена от давления.

Таким образом, если допустить возможность смещения температуры плавления полипропилена под влиянием внешнего давления, то становится понятной причина образования непрозрачных образцов при высоких удельных давлениях. Даже при температурах, лежащих на несколько десятков градусов выше температуры плавления полипропилена, при достаточно высоких давлениях в силу сохранения высокой упорядоченности и недостаточной подвижности полимерных цепей в полимере не реализуются условия, обеспечивающие слипание зерен материала.

Нами была проведена оценка прочностных характеристик образцов полипропилена, отпрессованных при температуре 200° и различных

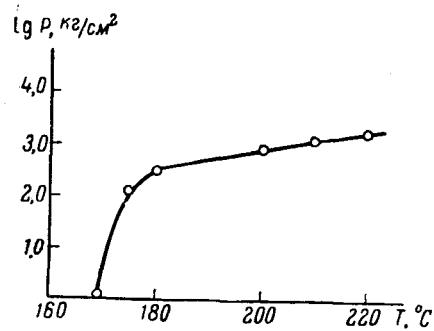


Рис. 1. Область образования прозрачных образцов полипропилена

По оси ординат — логарифм давления в кГ/см^2 ; по оси абсцисс — температура прессования $^\circ\text{C}$

давлениях. Для этой цели прессовали диски, из которых затем были вырезаны образцы. Длина рабочей части образцов составляла 5 мм, ширина 2 мм и толщина 1,5 мм. Разрыв образцов производили на динамометре типа Поляни при комнатной температуре. Скорость растяжения равнялась 7 мм/мин.

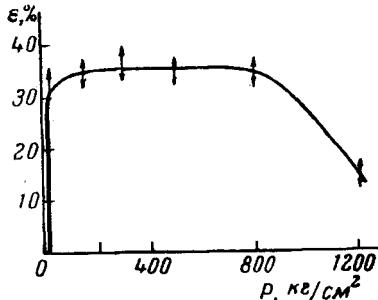


Рис. 2

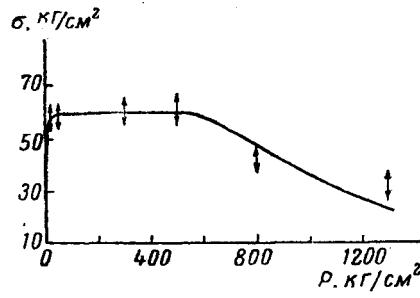


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве от давления прессования для полипропилена. Температура прессования 200°

По оси ординат — относительное удлинение при разрыве; по оси абсцисс — давление прессования в $\text{кг}/\text{см}^2$

Рис. 3. Зависимость прочности при разрыве от давления прессования для полипропилена. Температура прессования 200°

По оси ординат — прочность при разрыве в $\text{кг}/\text{см}^2$; по оси абсцисс — давление прессования в $\text{кг}/\text{см}^2$

Результаты измерений представлены на рис. 2 и 3. Из приведенных данных можно видеть, что относительное удлинение достигает постоянной величины при сравнительно небольших удельных давлениях прессования ($10-50 \text{ кг}/\text{см}^2$). Дальнейшее увеличение давления вплоть до значений, близких к верхней ветви кривой $P - T$ (при температуре 200° верхний предел давлений лежит $\sim 800 \text{ кг}/\text{см}^2$), практически не оказывает влияния на удлинение образцов. При давлениях прессования, превышающих значение указанного выше верхнего предела, наблюдается резкое уменьшение относительного удлинения, что указывает на слабое сращивание зерен материала. Точно такая же закономерность наблюдается на зависимости «напряжение при разрыве — давление прессования».

Таким образом, прочность изделий, прессованных при давлениях выше $800 \text{ кг}/\text{см}^2$ уменьшается по мере увеличения давления прессования. Как уже указывалось, этот результат следует объяснить сдвигом температуры плавления полимера под влиянием приложенного высокого давления, что затрудняет сращивание (коалесценцию) зерен материала.

Поскольку качество готового изделия в значительной мере определяется степенью сращивания зерен материала, следует обратить внимание на эту общую особенность поведения кристаллических полимеров при высоких давлениях, так как в практике переработки полимерных материалов отмеченные выше эффекты могут играть существенную роль.

Выводы

1. В отличие от аморфных полимеров, где образование прозрачных изделий возможно в области температур и давлений, ограниченной нижней и верхней ветвью кривой «давление — температура» ($P - T$), у стереорегулярного полипропилена наблюдается лишь верхняя ветвь кривой.

Наличие верхней ветви объяснено смещением температуры плавления полипропилена при наложении внешнего давления.

2. Показано, что изделия, спрессованные при давлениях, превышающих значение верхнего предела, имеют пониженные физико-механические характеристики по сравнению с изделиями, спрессованными при давлениях, не превышающих этот предел.

Поступила в редакцию
4 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Iosefowitz, H. Mark, Ind. Rubb. woren, 106, 33, 1942.
2. С. С. Вуюцкий, Ю. Л. Марголина, Успехи химии, 18, 449, 1949.
3. С. С. Вуюцкий, В. М. Замазий, Докл. АН СССР, 81, 63, 1951; Коллоидн. ж., 15, 407, 1953.
4. С. С. Вуюцкий, Б. В. Штраф, Докл. АН СССР, 90, 573, 1953; Коллоидн. ж., 16, 3, 1954.
5. Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. М. Медведева, Докл. АН СССР, 111, 1267, 1956.
6. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949.
7. Н. А. Гришин, С. С. Вуюцкий, М. М. Гудумов, Докл. АН СССР, 116, 629, 1957.
8. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, 120, 1062, 1958.
9. H. P. Meissner, E. W. Merrill, Mod. Plastics, 26, 104, 1949.
10. В. С. Этлис, К. С. Минскер, А. И. Кириллов, М. М. Кучеренко, Ж. прикл. химии, 32, 418, 1959.
11. А. А. Горина, В. А. Карагин, П. М. Коэлов, Химич. пром-сть, 1959, № 2, 134.
12. P. A. Thiesse, W. Kirsch, Naturwiss., 26, 387, 1938; 390, 1939.
13. D. Robert, L. Mandelker, J. Amer. Chem. Soc., 77, 781, 1955.
14. R. B. Dow, J. Chem. Phys., 7, 204, 1939.
15. L. A. Wood, N. Bekedahl, R. E. Gibson, J. Chem. Phys., 13, 475, 1945.
16. P. L. Geer, G. Duus, J. Chem. Phys., 20, 1813, 1952.
17. B. Maxwell, G. Jung, Mod. Plastics, 35, 174, 1957.

EFFECT OF PRESSURE ON THE COHESION OF POLYPROPYLENE

Yu. V. Ovchinnikov, K. S Minsker, L. A. Igonin

Summary

The conditions for the formation of transparent specimens on the compression molding of polypropylene powders over a large range of temperatures and pressures have been investigated.

Whatever the pressure no intergrowth of the polymer particles with the disappearance of physical boundaries between them takes place at temperatures below the melting point of polypropylene ($T_m = 169^\circ\text{C}$).

The formation of transparent articles is possible in the temperature and pressure regions bounded by the upper branch of the pressure-temperature curve. The region is above the polypropylene melting temperature.

The application of high pressures raises the melting temperature.

Articles molded at 200°C and pressures above the upper limit (above the limit of formation of opaque materials) possess inferior physico-mechanical properties as compared with those formed at pressures below this limit.