

УДК 678.01:53

РЕАЛИЗАЦИЯ ВЯЗКО-ТЕКУЧЕГО СОСТОЯНИЯ
ДЛЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ
ПЛАВЛЕНИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецов

Получение когезионной прочности изделий при переработке полимеров возможно при наличии вязко-текучего состояния. В кристаллических полимерах переход в вязко-текучее состояние возможен лишь при температурах выше температуры плавления (т. пл.) кристаллических образований.

Известно [1], что при деформации образцов кристаллических полимеров под действием силового поля, т. пл. кристаллических структур, ориентация которых не совпадает с направлением действия поля, снижается, и они могут плавиться при температурах, лежащих значительно ниже т. пл. полимера. При этом материал проходит через аморфное состояние, после чего вновь кристаллизуется в новую, устойчивую при данных условиях модификацию. В зависимости от температуры, при которой производится деформация, это аморфное состояние может быть либо высокоэластичным, либо вязко-текучим (при температурах, соответствующих стеклообразному состоянию, развитие деформации, видимо, невозможно из-за хрупкости). У многих полиамидов обычных молекулярных весов температура течения полимеров в аморфном состоянии лежит ниже т. пл. в кристаллическом состоянии. Имеются даже указания [2], что для капрона температура течения аморфного полимера лежит в области 20° (т. пл. 215—220)°.

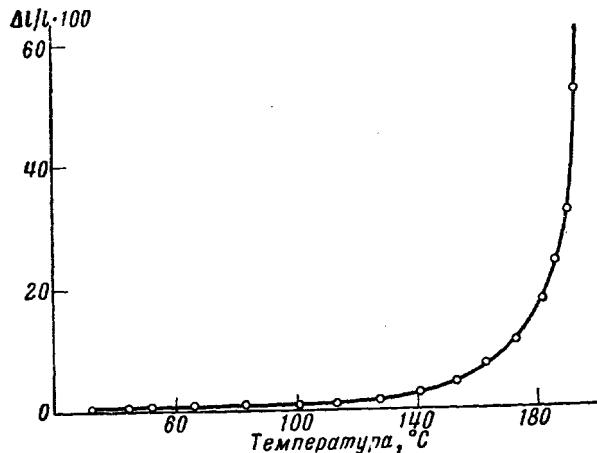
Следовательно, представляется возможным разрушать кристаллическую структуру механическим воздействием при температурах, ниже т. пл. полимера, но достаточно высоких, чтобы, переводя полимер в вязко-текучее состояние, получать монолитные, в смысле когезионной прочности, образцы из порошка полимера.

Температуру проведения такого процесса следует выбирать достаточно высокой даже в том случае, когда температура течения аморфной части достаточно низка. Это обусловлено, во-первых, тем, что с повышением температуры кристаллические образования при деформации разрушаются легче, и число разрушенных образований растет, а во-вторых, ухудшаются условия рекристаллизации, которой препятствует интенсивное тепловое движение, что должно увеличить время нахождения молекул в вязко-текучем состоянии. Наконец, степень кристалличности полимера при нагревании даже при отсутствии механического воздействия может снижаться [1], хотя характер деформации полиамидов позволяет заключить, что степень кристалличности не уменьшается вплоть до температур плавления.

Для проверки высказанного предположения были проделаны опыты с порошкообразным (высаженным из раствора) капроном. Вопрос о выборе температуры был разрешен снятием термомеханической кривой капрона при высокой удельной нагрузке (500 кГ/см^2). Вид кривой приведен на рисунке. Плавление кристаллических образований становится хорошо за-

метным примерно со 150° , а при 190° они плавятся в таком количестве, что полимер начинает течь, в то время как при малых нагрузках перегиб кривой соответствует 217° .

Реализовать деформацию, необходимую для разрушения кристаллических структур при прессовании порошка полимера в пресс-форме не



Термомеханическая кривая капрона, удельная нагрузка
500 кГ/см²

удается. Образцы, полученные прессованием при давлениях от 100 до 1000 кГ/см² и температурах 180—200°, имели прочность на разрыв, не превышающую 200 кГ/см², т. е. в 4—5 раз меньшую, чем для литых образцов.

Чтобы дать возможность образцу деформироваться, опыты были поставлены следующим образом. В большой цилиндрической пресс-форме (внутренний диаметр 30 мм) при температуре 200°* подвергались сжатию маленькие образцы (диаметром 10 мм), предварительно спрессованные из порошка капрона при давлении 660 кГ/см² и температурах 180, 55 и 20°. В этом случае при наложении давления образец имел возможность деформироваться за счет свободного объема в пресс-форме. После разогрева пресс-формы с образцом до температуры опыта прикладывалось давление и постепенно увеличивалось до 150 atm в течение 60 сек. Деформация образца начиналась уже при 10 atm, т. е. при 600 кГ/см². Образец выдерживался при этой температуре и давлении 150 atm 15 мин. и затем под давлением же охлаждался. Извлеченные из пресс-формы образцы имели вид тонких (0,6—0,7 мм), достаточно прозрачных дисков почти круглой формы с зазубренными краями. Ряд полученных таким образом образцов был отожжен без давления при 200 и 215° в течение 15 мин. Образцы при этом сохраняли прозрачность, хотя несколько меняли форму (изгибались).

Из отожженных и неотожженных образцов вырезали лопаточки, которые затем испытывали на разрыв. Результаты испытаний и условия приготовления образцов сведены в таблицу. Здесь же приведены значения прочности образцов, полученных прессованием в этой же пресс-форме выше т. пл. (при 230°) (образцы № 1 и 2).

Из таблицы видно, что: 1) образцы, изготовленные описанным выше способом, имеют высокую прочность (табличное значение прочности на разрыв для капрона 600—800 кГ/см³); 2) отожженные около температуры плавления образцы снижают свою прочность незначительно; 3) предварительное спекание порошка увеличивает прочность образцов; 4) зависимость прочности от увеличения объема порошка в 2 раза — незначительная;

* При 180° получались аналогичные результаты.

5) снижение давления со 150 до 20 ат при сжатии на прочность образцов влияния не оказывает (полученные диски при этом имеют меньшую площадь, но большую толщину).

Прочность, превосходящую табличное значение, можно объяснить ориентацией молекул, но при наличии когезионной прочности хотя бы в направлении растяжения при испытании.

Влияние условий формования и обработки образцов из карбона на их свойства

Образец, №	Условия предварительного прессования		Условия формования		Отжиг, °С	Прочность на разрыв, кг/см ²	Примечание
	температура, °С	давление, кГ/см ²	температура, °С	давление, ат			
1	—	—	0,7	230	70	760	—
2	—	—	0,7	233	100	680	—
3	180	660	0,5	200	150	1100	—
4	180	660	0,5	200	150	1200	—
5	180	660	0,5	200	150	1230	—
6	180	660	1,0	200	150	955	—
7	180	660	1,0	200	150	690	Дефект
8	180	660	0,5	200	150	900	—
9	180	660	0,5	200	150	670	Лопнул в зажиме
10	180	660	0,5	200	150	215	955
11	180	660	0,5	200	150	215	730
12	55	660	0,5	200	150	—	725
13	55	660	0,5	200	150	—	682
14	20	660	0,5	200	150	—	787
15	20	660	0,5	200	150	—	793
16	180	660	0,5	200	20	—	1244
17	180	660	0,5	200	20	—	684

Несмотря на высокие прочности, при изломе образцов обнаруживается отсутствие полной монолитности: излом очень похож на излом слюды. Такое явление, вообще говоря, закономерно. Все процессы, происходящие при таком формировании, можно объяснить следующим образом. При приложении давления к порошку кристаллические образования плавятся, молекулы оказываются в вязко-текущем состоянии и начинают течь в плоскости, перпендикулярной направлению сжатия.

Крупинки порошка, лежащие в одной плоскости, при этом теряют свои границы благодаря перемещению молекул — образуются монолитные плоскости, состоящие из ориентированных по радиусам молекул. Проникновение же молекул из плоскости в плоскость не имеет таких благоприятных условий, как в перпендикулярных направлениях и потому происходит слабо. Поэтому при изломе образца хорошо видно большое количество тонких плоскостей, плотно прижатых друг к другу.

Факт монолитности образующихся плоскостей подтверждается поведением образцов после отжига.

Если бы молекулы не продиффундировали полностью из частички в частичку, при отжиге они бы обязательно отрелаксировали, что должно было бы привести если не к полному превращению образца в порошок, то хотя бы к значительному снижению прочности. Ничего подобного на самом деле не происходит. Если задаться целью получить полностью монолитные образцы (а не состоящие из отдельных монолитных плоскостей), необходимо произвести вторичное формование, подобное описанному, в перпендикулярном направлении. При этом монолитность плоскостей нарушится не должна, а диффузия молекул в этом случае будет способствовать исчезновению границ между плоскостями.

Выводы

1. Высказано предположение о возможности реализации вязко-текучего состояния для кристаллических полимеров ниже температуры плавления при механическом воздействии.
2. Произведено формование порошка капрона, подтверждающее высказанное предположение.

3. Возникновение вязко-текучего состояния доказывается высокой прочностью полученных образцов и отсутствием снижения прочности при их отжиге.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
21 V 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К а р г и н, Т. И. С о г о л о в а, Ж. физ. химии, **27**, 1039, 1208, 1953; Докл. АН СССР, **88**, 867, 1953.
2. F. R y b n i k á ř, J. Polymer Sci., **28**, 633, 1958.

REALIZATION OF THE VISCO-ELASTIC STATE FOR CRYSTALLINE POLYMERS BELOW THE MELTING TEMPERATURE BY MECHANICAL MEANS

V. D. Gerasimov, G. A. Kuznetsov

S u m m a r y

The pressing of caprone powder at below melting temperatures in the presence of free space in the mold affords specimens of high strength. This is ascribed to onset of the viscoelastic state on breakdown of the crystalline structure of the polymer under the action of mechanical stress.