ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том II 1960 № 5

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский

При получении нового высокомолекулярного соединения всегда возникает необходимость в установлении его агрегатного и фазового состояния, а также температурной зависимости деформационных свойств. Основываясь на этих данных, можно составить представление о месте, которое займет вновь синтезированное вещество среди ранее известных эластиков и пластиков. Цель настоящей работы — уяснить, в какой мере термомеханическое изучение помогает решать эту задачу в отношении пластиков.

Под термомеханическим изучением полимеров будем подразумевать снятие кривых ползучести (т. е. постепенного накопления деформации) в условиях поддержания постоянной нагрузки и повышения температуры с фиксированной скоростью[1].

Нами ранее был описан прибор для термомеханического изучения пленок полимеров методом одноосного однородного растяжения [4]. Там же были приведены результаты исследования ряда аморфных полимеров. При скорости нагревания 60° в час было изучено влияние напряжений (в интервале от 20 до 100 *кг/см*^{2}), предварительной вытяжки (ориентация). Было выяснено, к каким осложнениям приводят процессы структурирования, возникающие при нагревании образцов во время измерения.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования кристаллических полимеров, а также данные о влиянии скорости нагревания на термомеханические кривые как аморфных, так и кристаллических полимеров.

Как и раньше, термомеханическое изучение проводилось при однородном одноосном растяжении образцов постоянной силой [2]. Наряду со старым [4] для испытаний применялся также усовершенствованный прибор [5].

Образцами служили полоски пленок длиной 50 *мм*, шириной 2—4 *мм*, толщиной от 0,05 до 0,5 *мм*. Программное терморегулирующее устройство обеспечивало линейное во времени нарастание температуры в интервале от —150° до +250° со скоростью, менявшейся в пределах от 0,4° в час до 100° в час [5].

Термомеханические кривые аморфных линейных изотропных полимеров (типа атактических полистирола и полиметилметакрилата) характеризуются наличием перегиба — резкого нарастания деформации при достижении определенной температуры — температуры размягчения (рис.

[1] Иногда этим термином обозначают также снятие температурных зависимостей податливости (деформация, отнесенная к напряжению) или обратной ее величины — модуля деформации — в серии опытов прерывистого нагружения, при повышении температуры ступенями, в промежутках [1]. Этого порядка проведения опытов придерживались многие исследователи, не давая ему особого наименования [2, 3]. Учитывая специфические особенности термомеханического изучения и его значение как своеобразного экспресс-метода, мы предлагаем принять определение, приведенное выше.

[2] Напряжения определялись как усилие, отнесенное к начальному сечению образцов.

1, кривая *1*; рис. 3,*а*, кривая *1*). Легко показать, что накопившаяся деформация ползучести имеет высокоэластическую природу. Рассмотрим, например, данные, относящиеся к полистиролу (рис. 1). Кривая *1* — исходная термомеханическая кривая образца. В точке *А* опыт был прекращен. Образец был «заморожен» (т. е. быстро охлажден). В точке *Б* он был разгружен. Кривая *2* воспроизводит изменение длины при последующем нагреве разгруженного образца. Образец сократился до исходных размеров при достижении $\theta \sim 112°$. Видно, что при температуре $\theta \geqslant 80°$, когда молекулярные перегруппировки начинают проходить с заметной скоростью, накопившиеся деформации «размораживаются». Их исчезновение и обуславливает сокращение образца. Если замороженный образец разгрузить, а затем нагрузить, удерживая постоянной его длину, то можно наблюдать возникновение растягивающих напряжений и их последующую релаксацию [4]. Все это говорит о том, что нарастание деформации ползучести в области размягчения в основном отражает ускоряющееся с температурой установление высокоэластической деформации.

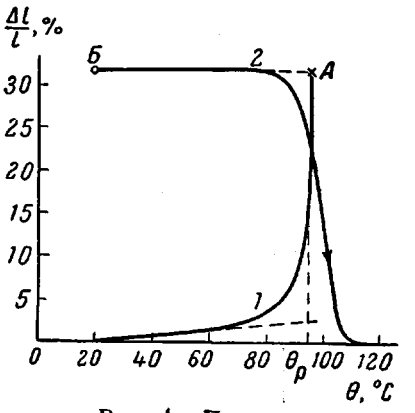

Рис. 1. Полистирол

1 — термомеханическая кривая при напряжении 50 *кг/см²*. *А* — точка начала охлаждения; *2* — повторное нагревание образца в отсутствие растягивающего напряжения

Как показывает опыт, скорость установления деформации быстро нарастает с напряжением. Но еще резче она меняется с температурой. Поэтому изменение величины растягивающего усилия, изменение скорости нагрева немного смещает термомеханическую кривую вдоль оси температур без заметного изменения ее формы.

Положение перегиба кривой можно уточнить путем нахождения точки пересечения продолжений линейных участков кривой. По этой точке можно определить температуру размягчения $\theta_р$ так, как это сделано на рис. 1. Тогда изменением температуры $\theta_р$ легко характеризовать влияние разных факторов на размягчение аморфных полимеров. Из рис. 2 видно, что в случае, например, полиэтилентерефталата возрастанию растягивающего напряжения на 100 *кг/см²* соответствует падение $\theta_р$ на 10°, замедление нагревания в 37 раз снижает $\theta_р$ на 4°. У сополимера стирола с бутадиеном (СКС-80) влияние скорости нагревания еще меньше. Близкие количественные закономерности обнаружены и у других аморфных полимеров [4].

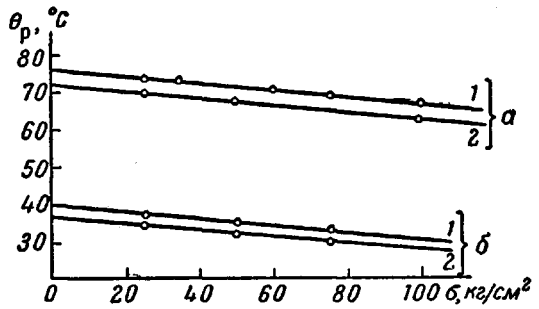

Рис. 2. Зависимость температуры размягчения от напряжения при различных скоростях нагревания

1 и *2* — 60° и 1,6° в час; *а* — аморфный полиэтилентерефталат; *б* — сополимер стирола с бутадиеном СКС-80

У аморфных линейных полимеров скорость накопления деформации очень резко изменяется с температурой. Поэтому потеря первоначальной формы изделием из полимерного материала определяется в основном температурой, несмотря на различие в условиях нагружения. Аналогичные закономерности имеются в отношении температур размягчения. Этим и

объясняется, почему по различиям в температурах размягчения, определяемых стандартным методом, можно судить о том, как отличаются аморфные полимерные материалы в отношении верхнего предела рабочих температур.

Из кристаллических полимеров нами были исследованы: изотактический полипропилен, полиэтилен, политетрафторэтилен и полиэтилентерефталат, отличающиеся как по температурам стеклования (и соответственно температурам размягчения), так и температурам плавления. Они испытывались в виде пленок промышленного производства.

Пленка полиэтилентерефталата выпускается аморфной. Мы осуществляли ее кристаллизацию прогревом при температурах 115 и 180°. Изменяя время прогрева, можно было получать образцы с разным содержанием кристаллической фазы [1].

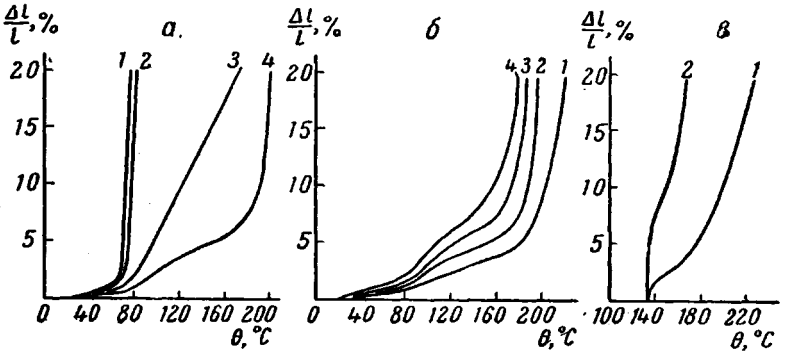

Рис. 3. Полиэтилентерефталат. Термомеханические кривые образцов, подвергнутых предварительной термообработке:

а — напряжение растяжения 50 *кг/см*². *1* — аморфный образец; *2*, *3* — образцы, прогретые 10 и 20 мин. при 115°; *4* — образец, прогретый 1 час при 180°; *б*— образцы, прогретые 1 час при 180°. *1*, *2*, *3*, *4* — напряжения 25, 50, 75, 100 *кг/см*²; *в* — образцы прогретые 1 час при 180°, температура начала испытания 135°, *1*, *2* —напряжения 25, 100 *кг/см*²

На рис. 3,*а* приведены термомеханические кривые, снятые при напряжении 50 *кг/см*² для полиэтилентерефталата, подвергавшегося различной термической обработке.

Прогрев образца при 115° в течение 10 мин. немного изменил форму термомеханической кривой и сместил ее в сторону больших температур. Увеличение времени прогрева до 20 мин. вызвало существенные изменения кривой: высокотемпературная ветвь стала менее крутой.

Известно, что быстрому росту кристаллов предшествует индукционный период. Вероятно, при 115° он был близок 10 мин., этим объясняется резкое отличие кривых для образцов, прогретых в течение 10 и 20 мин.

У некоторых полимеров на начальной стадии испытания может возникать дополнительная кристаллизация. В полиэтилентерефталате, например, она идет с заметной скоростью уже с температур $\theta \cong 110°$. Кристаллизация в процессе измерения должна противодействовать развитию деформации и уменьшать крутизну термомеханических кривых. Это явление наверное имело место у полиэтилентерефталата при снятии кривой *3* на рис. 3,*а*.

У образца, прогретого в течение 1 часа при 180° (кривая *4*), содержание кристаллической фазы, несомненно, было значительным. Это, по-видимому, нашло свое отражение в возникновении у термомеханической кривой в промежуточной области температур относительно пологого участка.

Из приведенных данных видно, как сильно меняются термомеханические кривые в области высоких температур при нарастании степени кри-

[1] С увеличением длительности термообработки наблюдалось прогрессивное помутнение образцов.

сталличности полимера. В то же время в области низких температур (ниже θ_c) кривые меняются не столь резко.

На рис. 3,*б* приведена серия термомеханических кривых для полиэтилентерефталата, закристаллизованного при 180° прогревом в течение 1 часа. Аналогичные кривые были получены для других кристаллических полимеров, в том числе для изотактического полистирола. Из графиков видно, что в отличие от аморфных у кристаллических полимеров термомеханические кривые характеризуются двумя областями температур, отвечающих резкому нарастанию деформируемости.

Перегиб кривых в области низких температур (у полиэтилентерефталата при $\theta \cong 80°$) явно обусловлен размягчением аморфной части, т. е. переходом аморфной части полимера из застеклованного в высокоэластическое состояние. Наличие подвижной аморфной части у кристаллизующихся

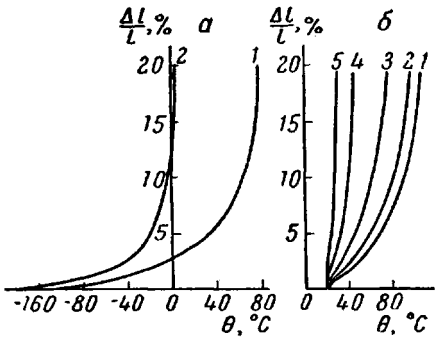

Рис. 4

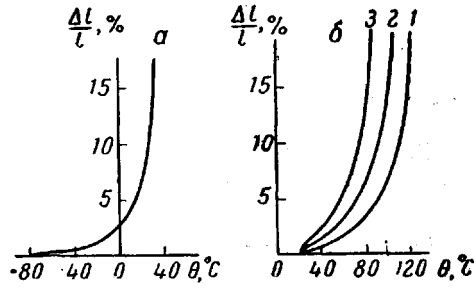

Рис. 5

Рис. 4. Полиэтилен. Термомеханические кривые

а — температура начала испытания 150°. Кривые *1*, *2* — напряжения 25, 100 *кг/см²*; *б* — температура начала испытания 20°. Кривые *1*, *2*, *3*, *4*, *5*— напряжения 5, 10, 28, 50, 80 *кг/см²*

Рис. 5. Изотактический полипропилен. Термомеханические кривые

а— температура начала испытания — 80°, напряжение 100 *кг/см²*; *б*— температура начала испытания 20°, кривые *1*, *2*, *3* — напряжения 25, 35, 50 *кг/см²*

полимеров, несомненно, является основной причиной, обуславливающей хладотекучесть — относительно большую деформируемость кристаллических полимеров при температурах выше температуры стеклования.

Высокотемпературная ветвь — резкий подъем кривых при высоких температурах (у полиэтилентерефталата при $\theta > 160 \div 180)°$, — по-видимому, связан с падением степени кристалличности и изменением пластических свойств при приближении к так называемой температуре полного расплавления кристаллической части полимеров.

Из рис. 3,*а* видно, что (как это следовало ожидать) по мере увеличения степени кристалличности полиэтилентерефталата хладотекучесть уменьшается и излом термомеханической кривой в области температуры стеклования проявляется все слабее и слабее.

По-видимому, у полимеров с большим содержанием кристаллической фазы излом может практически отсутствовать. У них низкотемпературный участок термомеханических кривых может плавно переходить в среднетемпературный. Действительно, у полимеров, у которых кристаллизация идет быстро и степень кристалличности высока, таких как полиэтилен и изотактический полипропилен, термомеханические кривые в области отрицательных температур (там, где должны находиться их температуры стеклования) весьма пологие (рис. 4,*а*, 5,*а*). С трудом можно отметить у полиэтилена при θ — $95° \div -90°$ небольшое изменение наклона, указывающее на происходящее размягчение аморфной части[1].

[1] Дилатометрические измерения полиэтилена обнаруживают небольшой перегиб на кривой зависимости температурного коэффициента объемного расширения от температуры, лежащей также при $\theta = -80 \div 95°$ [6].

При изучении аморфных полимеров, у которых температура размягчения и отвердевания локализована в узком интервале температур, начало термомеханического испытания приходится выбирать ниже температуры стеклования θ_c. Кристаллические полимеры теряют жесткость весьма постепенно, поэтому начальная температура может выбираться как ниже, так и выше θ_c. Температура начала испытания ярко отражается на форме термомеханических кривых. На рис. 3,*в* приведены термомеханические кривые кристаллического полиэтилентерефталата для испытаний, начавшихся при температуре $\theta = 135°$, т. е. лежащей в области между температурами стеклования и полного плавления. На рис. 4,*б*, 5,*б* и 6 приведены аналогичные зависимости для других кристаллических полимеров: полиэтилена, изотактического кристаллического полипропилена и политетрафторэтилена. Опыты с этими полимерами начинались с температуры $\theta = 20°$, лежащей выше их температур стеклования. Из графиков видно, что во всех случаях термомеханические кривые состоят только из одной крутой высокотемпературной ветви.

На форме и положении термомеханических кривых кристаллических полимеров сильно сказывается величина растягивающего напряжения (рис. 3, 4, 5, 6). При испытаниях, начинающихся с температур, бо́льших температуры стеклования (рис. 3,*в*, 4,*б*, 5,*б*, 6), при напряжениях в 25÷÷100 *кг/см*^{2} в период приложения нагрузки накопление деформации протекает настолько быстро, что кривые начинаются как бы со скачкообразного нарастания деформаций. Затем накопление деформаций протекает много медленнее. На последующих участках кривой удвоение напряжения приводит к утроению — учетверению деформации.

Данные о ползучести кристаллических полимеров, полученные из опытов нагружения при постоянной температуре, указывают, что накопление деформаций длительно нагруженных образцов растет как напряжение в степени не выше второй [7, 8]. Аналогичные результаты следуют из термомеханических кривых, снятых в опытах, начинающихся ниже температуры стеклования.

Иное наблюдается при размягчении аморфных полимеров. У них зависимость деформации от уровня напряжения несравненно более резкая. Вместе с тем, у этих полимеров термомеханическая кривая с увеличением напряжения смещается по температуре незначительно. Также мало влияет изменение скорости нагревания. Эти закономерности обусловлены тем, что у аморфных полимеров в интервале размягчения зависимость скорости деформирования от температуры колоссальна. (Увеличение на 1÷2° вызывает изменение скорости на порядок.) Поэтому небольшой «сдвиг» по температуре может компенсировать влияние изменения напряжения и скорости нагревания.

Совершенно отлично поведение кристаллических полимеров. Из рис. 7 видно, что увеличение скорости подъема температуры в 20 раз (т. е. сокращение в 20 раз времени пребывания образца под нагрузкой в заданном интервале температур) может быть компенсировано смещением на 6—10° в сторону больших температур. (В случае аморфных полимеров (см. рис. 2 и [4]) для этого достаточно смещение всего на 1,5—2,5°.) Следовательно, кристаллические полимеры в области хладотекучести (т. е. выше температуры стеклования) обладают сравнительно пологой температурной зависимостью скорости ползучести (возрастанию скорости на порядок соответствует увеличение температуры на 10—15°). Именно поэтому для достижения одной и той же величины деформации при пониженном растягивающем напряжении приходится нагревать полимеры до гораздо более высоких температур (см. рис. 6).

У кристаллических полимеров уровень напряжения растяжения существенно меняет форму термомеханической кривой. Из данных рис. 4,*б* видно, что при напряжениях 5—10 *кг/см*^{2} термомеханические кривые идут полого, а при 80 *кг/см*^{2} очень круто. Взаимодействие влияний напря-

жения и температуры можно охарактеризовать смещением по температуре, отвечающей достижением образцом одного и того же удлинения, например 20%. Так, у полиэтилена изменение напряжения с 5 до 80 *кг/см*²

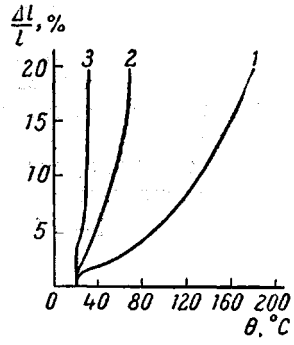

Рис. 6

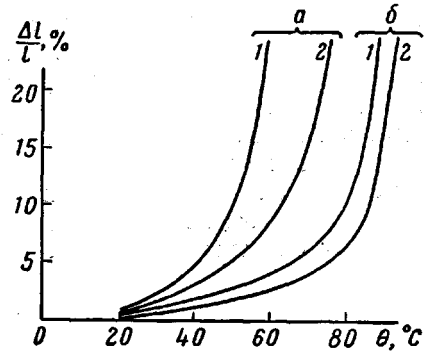

Рис. 7

Рис. 6. Политетрафторэтилен. Термомеханические кривые. Температура начала испытания 20° С:
1, 2, 3 — напряжения 25, 50, 75 *кг/см*²

Рис. 7. Полиэтилен. Термомеханические кривые при скоростях нагревания 1,5° в час и 30° в час, кривые *1* и *2*. Напряжения: *а* — 30, *б* — 10 *кг/см*²

вызывает смещение этой температуры с 105° до 30°, т. е. на 75°. У политетрафторэтилена (рис. 6) оно еще больше: изменение напряжения с 25 до 75 *кг/см*² вызывает смещение на 154°.

Сложность термомеханического поведения кристаллических полимеров не позволяет охарактеризовать их указанием только одного параметра — температуры размягчения. Однако, основываясь на термомеханических кривых, и в этом случае можно сопоставлять деформационные свойства разных полимеров. У однотипных кристаллических полимеров оно позволяет однозначно определить, насколько отличается интервал рабочих температур материалов, эксплуатируемых при одинаковых механических воздействиях. На рис. 8 такое сопоставление сделано для полиэтилена и изотактического полипропилена. По осям отложены температуры, соответствующие одной и той же деформации при одинаковых напряжениях для полиэтилена (ПЭ) (ось абсцисс) и изотактического полипропилена (ПП) (ось ординат). Из данных видно, что все точки ложатся на прямую, сдвинутую на 35° относительно пунктирной, характеризующей материал, идентичный полиэтилену по деформационным свойствам. Смещение на 35° означает, что интервал рабочих температур у изотактического полипропилена лежит на 35° выше, чем у полиэтилена.

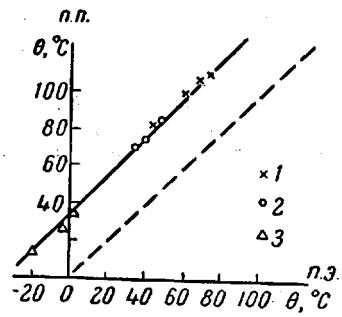

Рис. 8. Полиэтилен и изотактический полипропилен; сравнение зависимости деформационных свойств
1 — 30; *2* — 50; *3* — 100 *кг/см*²

Подведем итоги проделанного исследования. Термомеханическое изучение аморфных полимеров-пластиков позволяет установить температуру размягчения (указывающую на исчезновение стеклообразного состояния), обнаружить предварительную вытяжку, наличие процессов структурирования [4].

Чтобы воспроизводимо фиксировать температуру размягчения у аморфных полимеров с ошибкой ~1°, нужно напряжение поддерживать с точностью в ±5 *кг/см*², а скорость нагрева ±50%.

У кристаллических полимеров термомеханическое изучение позволяет определить: а) температуру размягчения аморфной части; б) положение температуры полного расплавления (вернее ее нижний предел) кристаллической части полимера; в) положение интервала хладотекучести; г) различие в теплостойкости однотипных материалов (по температурному сдвигу термомеханических кривых) (см. рис.8). Накопление более полных данных о полимерах разной степени кристалличности, несомненно, даст возможность оценивать по термомеханическим кривым степень кристалличности испытуемых полимеров. Для кристаллических полимеров условия воспроизводимости термомеханических кривых более тяжелые, чем для аморфных. При тех же разбегах в напряжениях и скоростях нагрева, указанных выше, возможны смещения отдельных участков термомеханических кривых в пределах $\pm 3 \div 5°$.

Выводы

1. Проведено изучение размягчения кристаллических полимеров термомеханическим методом, при одноосном однородном растяжении.
2. Обнаружено значительное отличие термомеханического поведения кристаллических полимеров по сравнению с аморфными.
3. Установлены основные характеристики, определенные при помощи термомеханического метода у кристаллических полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 4 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
2. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. К. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., 3, 329, 1937.
3. С. Н. Журков, Р. Лерман, Докл. АН СССР, 47, 109, 1945.
4. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, 29, 514, 1959.
5. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаборатория, 26, 100, 1960.
6. E. Hunter, W. G. Oakes, Trans. Faraday Soc., 41, 49, 1945.
7. Polythene. London, Iliffe & Sons Limited, 1957, p. 155.
8. Jean-Clande Millard, Industrie des Plastiques Modernes, 10, 31, 1958.

THERMOMECHANICAL STUDIES OF AMORPHOUS AND CRYSTALLINE POLYMERS

A. V. Sidorovich, E. V. Kuvshinskiĭ

Summary

A thermomechanical study has been made of the softening of crystalline polymers during uniform, uniaxial stretch and also of the effect of the rate of heating upon the softening of amorphous polymers. The effect of the tensile force on the thermomechanical behavior of various polymers has been followed over the range 20 to 100 kg/cm² and within wide temperature limits (—150° to 250°). Ribbons 50 mm long, 2—4 mm wide and 0.05 to 0.5 mm thick served as specimens.

Of the crystalline polymers the study included: isotactic polypropylene, polyethylene, polytetrafluoroethylene and polyethyleneterephthalate; of the amorhpous: polyethyleneterephthalate and styrene-butadiene SKS-80 copolymer.

The simplest thermomechanical curves were those of the amorphous linear isotropic polymers. The curves are characterized by a point of inflexion — abrupt increase in deformation on reaching the softening point. The thermomechanical curves of crystalline polymers are more complicated and are characterized by three differing regions of creep: below the glass temperature, cold flow and the beginning of melting.