

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИНЕЙНЫХ АМОРФНЫХ
ПОЛИМЕРОВ — ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ, ПОЛИСТИРОЛ*A. B. Сидорович, Е. В. Кувшинский*

Итоги термомеханического изучения аморфных и кристаллических полимеров в области растягивающих напряжений от 20 до 100 кГ/см² изложены в [1, 2]. Изучению аморфных полимеров при малых напряжениях (начиная с 0,05 кГ/см²) посвящена настоящая статья. Применялись те же приборы, что и ранее [1, 3]. Исследовались пленки, полученные испарением растворов блочных полимеров разных молекулярных весов атактического полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС). Были изучены также отдельные фракции ПММА, полученные методом дробного осаждения.

Для удаления низкомолекулярных примесей (растворителя) свободно подвешенные пленки высушивались при давлении $\leqslant 10^{-4}$ мм рт. ст. Температура в камере через каждые 2—3 часа повышалась ступенями на 15—20°. При температуре на 40—50° выше температуры стеклования пленки выдерживались в течение 50—60 час.

Пленки после термомеханических испытаний сохраняли растворимость. Это говорило об отсутствии структурирования. Иногда наблюдалось небольшое понижение характеристической вязкости.

Термомеханическим испытаниям подвергались образцы в виде полосок пленок длиной 30 мм, шириной 2—4 мм, толщиной от 0,05 до 0,2 мм. Однородное одноосное растяжение образцов осуществлялось постоянной силой. Номинальные напряжения растяжения σ_0 рассчитывались по начальному сечению. Испытание велось при температурах $\theta = 20\text{--}200^\circ$. Термомеханические кривые снимались при непрерывном повышении температуры со скоростью $d\theta/dt = 60^\circ$ (иногда 2°) в час. При малых растягивающих напряжениях (0,1—1,0 кГ/см²) вместо нижнего зажима с тягой [1] к нижнему концу образца kleem БФ-2 приклеивалась стеклянная нить с крючком на конце. Подвешивая небольшой груз к крючку, можно было проводить измерения при малых напряжениях. Визируя конец стеклянной нити, можно было производить наблюдение за сокращением разгруженных образцов.

На рис. 1, а приведены термомеханические кривые, относящиеся к ПММА — полиметилметакрилату ($[\eta] = 5,6$ в бензole). Кривая I отвечает тепловому расширению ненагруженного образца ($a = \partial l/l_0\partial\theta \approx 1 \cdot 10^{-4}$ 1/град). Видно, что в пределах удлинений $\Delta l/l_0 \leqslant 30\%$ термомеханическое изучение удается реализовать в большем интервале температур только тогда, когда напряжения малы.

При больших напряжениях (10—100 кГ/см²) испытание приходится рано обрывать. Кривые состоят лишь из двух участков: пологой части и крутой ветви. Из подобных кривых по точке пересечения продолжений линейных участков, расположенных по разные стороны от перегиба, можно определить только температуру размягчения полимеров [1, 2].

При уменьшении напряжения перегиб кривой в области размягчения

становится менее резким. Это затрудняет определение температуры размягчения. При $\sigma_0 < 1 \text{ кГ/см}^2$ кривая идет очень полого и погрешность определения точки размягчения достигает $2-5^\circ$.

При увеличении напряжения температура размягчения линейно уменьшается. Экстраполяция на нулевое напряжение дает температуру, совпадающую с температурой стеклования $\theta_c = 120^\circ$, определенной дилатометрически при той же скорости нагрева [1].

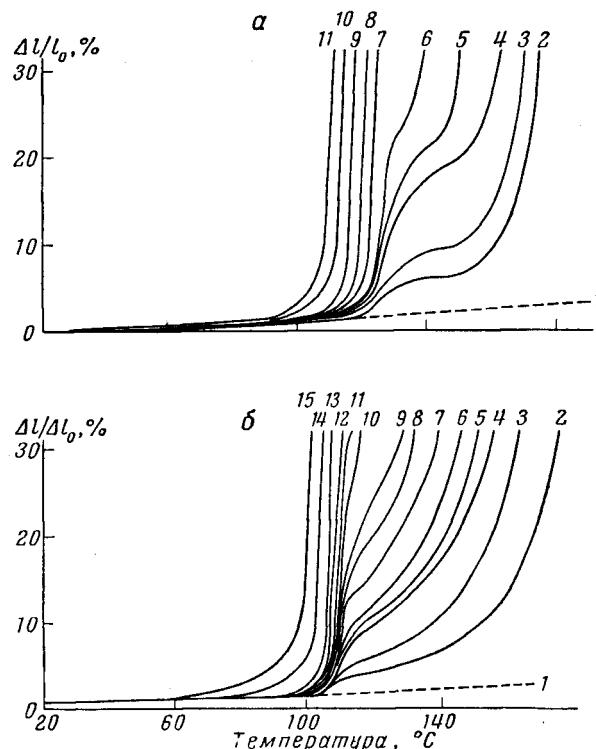


Рис. 1. Термомеханические кривые; $\partial\theta/\partial t = 60^\circ/\text{час}$:

α — полиметилметакрилат, кривые 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 — напряжения $\sigma_0 = 0,6; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 20,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0 \text{ кГ/см}^2$; 1 — тепловое расширение; *β* — полистирол, кривые 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 — напряжения $\sigma_0 = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0; 1,25; 1,5; 4,0; 10,0; 25,0; 50,0 \text{ кГ/см}^2$; 1 — тепловое расширение

При напряжении $\sigma_0 \leq 5 \text{ кГ/см}^2$ (рис. 1, *a*) на термомеханической кривой появляется S-образный участок. При напряжениях $\sigma_0 \leq 2,0 \text{ кГ/см}^2$ реализуются все четыре участка: низкотемпературный, где деформация очень мала; резкого нарастания деформации, обусловленного переходом материала в высокоэластическое состояние; относительно пологий («плато») и, наконец, участок резкого повышения деформируемости — высокотемпературная крутая ветвь.

На рис. 1, *б* приведены термомеханические кривые и кривая теплового расширения для ПС — полистирола ($[\eta] = 3,4$ в бензole). Никаких принципиальных отличий в закономерностях у ПС и ПММА нет. Только у ПС уровни напряжений, отвечающие близким по форме термомеханическим кривым ПММА, примерно в пять раз ниже. Большая податливость ПС по сравнению с ПММА обнаруживается также при его вытяжке (ориентации).

На рис. 2 приведены зависимости — нарастание деформации ($\Delta l - \Delta l_0)/l_0$ (где Δl_0 — удлинения, вызванные тепловым расширением) от

напряжения σ при различных температурах для ПММА и ПС¹. Кривые получены сечением термомеханических кривых (рис. 1) прямыми, параллельными осям ординат.

В области ниже 120° для ПММА (рис. 2, а) и 105° для ПС (рис. 2, б) кривые снимались лишь при напряжениях $\sigma_0 \geq 20 \text{ кГ/см}^2$. В этой области

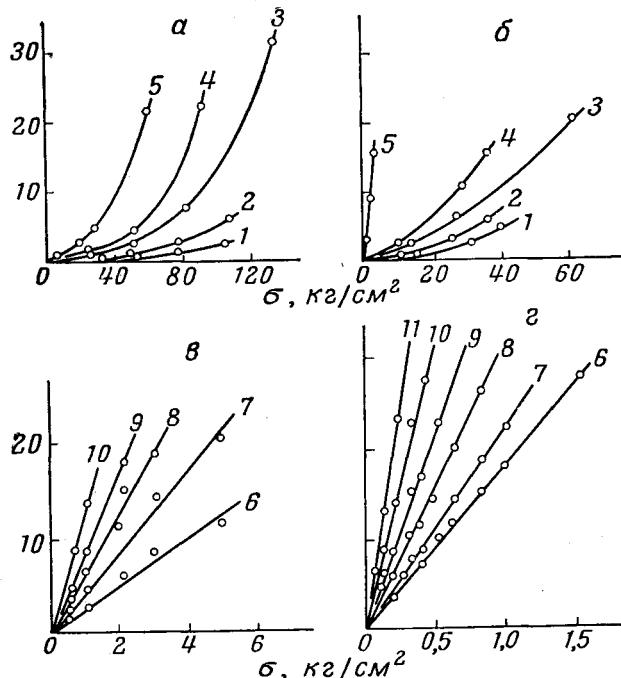


Рис. 2. Зависимость деформации от напряжения:

а и в — полиметилметакрилат, кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 — температуры $\theta = 100, 105, 110, 112, 115, 125, 130, 140, 150, 160^\circ\text{C}$; б — полистирол, кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 — температуры $\theta = 90, 95, 100, 102, 105, 115, 120, 130, 140, 150, 160^\circ\text{C}$, $\partial\theta/\partial t = 60^\circ/\text{час}$. По оси ординат $(\Delta l - \Delta l_0)/l_0, \%$

зависимость деформации от напряжений не линейна. Выше указанных температур термомеханические испытания велись: у ПММА при $\sigma_0 \leq 6 \text{ кГ/см}^2$ и ПС при $\sigma_0 \leq 1,5 \text{ кГ/см}^2$. В этих условиях деформации были пропорциональны напряжению (рис. 2, в для ПММА и рис. 2, г для ПС).

На рис. 3 приведены кривые температурной зависимости податливости $D = (1/\sigma)(\Delta l - \Delta l_0)/l_0$ для ПММА и ПС. Податливость определялась из термомеханических кривых (рис. 1) и относилась к напряжению σ . Кривые податливости (1 на рис. 3, а и 2 на рис. 3, б), отвечающие $\sigma_0 \leq 3 \text{ кГ/см}^2$, сливаются в одну.

Максимальная податливость полимеров, измеренная нами, никогда не превосходила 1 кГ/см^2 .

Из рис. 3 видно, что кривые податливости аналогичны термомеханическим кривым, они содержат четыре участка деформаций, охарактеризованных выше.

Независимость величин податливостей от напряжения заставила нас подозревать, что природа деформации как на участке «плато», так и на участке крутой ветви одинакова, что термомеханические кривые отражают лишь установление деформаций высокогибкости.

Из сравнения кривых рис. 3, а и 3, б видно, что кривые у изученных

¹ Напряжение σ рассчитывалось с учетом изменения сечения по мере удлинения образца.

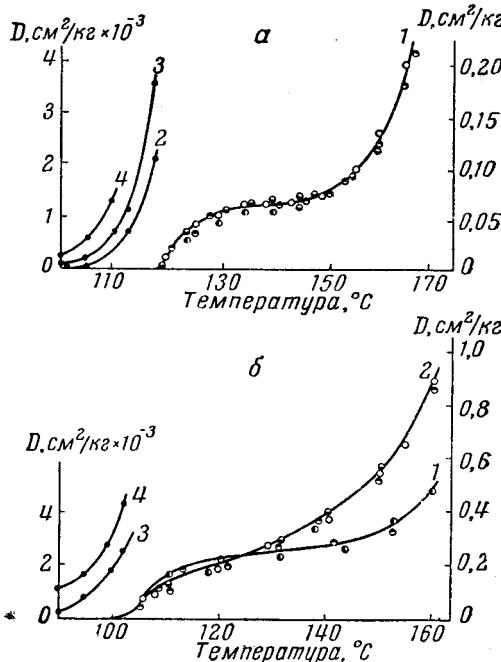
ПС более плавные, чем у ПММА, «колено» на них выражено менее четко и податливость у ПС больше, чем у ПММА.

В области ниже 120° для ПММА и 105° для ПС податливость резко падает, и при ее воспроизведении приходится менять масштаб графиков. (Для кривых 2, 3, 4 на рис. 3, а и 3, 4 на рис. 3, б шкала указана слева). В низкотемпературной области в отличие от высокотемпературной кривые податливости для различных напряжений не совпадают. Это обусловлено нелинейностью зависимостей деформации от напряжения, когда они достаточно велики (см. рис. 2, а и 2, б). При $\sigma > 10 \text{ кГ/см}^2$ податливость резко нарастает с напряжением.

С целью изучения зависимости термомеханических свойств от молекулярного веса и по-

Рис. 3. Температурная зависимость податливости, $\partial\theta/\partial t = 60^\circ/\text{час}$:

а — полиметилметакрилат $[M] = 5,6$ (в бензole). Кривая 1 — напряжение σ_0 : $\circ - 0,6$; $\bullet - 1,0$; $\ominus - 2,0$; $\odot - 3,0 \text{ кГ/см}^2$; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 100 кГ/см^2 (кривые 2, 3, 4 — масштаб слева); б — полистирол $[M] = 5,4$ (в бензole). Кривая 1 $[M] = 3,4$ (в бензole); 2 — напряжение σ_0 : $\circ - 0,7$; $\bullet - 0,2$; $\ominus - 0,3$; $\odot - 0,4 \text{ кГ/см}^2$; 3 — 15; 4 — 35 кГ/см^2 (кривые 3 и 4 — масштаб слева)



лидисперсности полимеров были проведены измерения на образцах, полученных на основе узких фракций. Их молекулярный вес определялся методом светорассеяния в лаборатории В. Н. Цветкова в ИВС АН СССР.

На рис. 4, а приведены термомеханические кривые ПММА для фракций различных молекулярных весов M_w ($1,54 \cdot 10^6$; $3,1 \cdot 10^5$; $5,0 \cdot 10^4$) при напряжениях $0,5$ и 2 кГ/см^2 , на рис. 4, б — кривые податливости.

Из кривых (рис. 3 и 4) видно, что: а) у всех фракций участки кривых, отвечающие началу размягчения, совпадают (температура стеклования у всех одинакова $\theta_c \sim 125^\circ$); б) только у наиболее высокомолекулярного образца ($M_w = 1,54 \cdot 10^6$) на кривой выявляется «плато», занявшее интервал от 130 до 170° . У образцов с меньшим молекулярным весом наблюдается лишь изгиб кривых (близкие результаты получены нами и для ПС различных молекулярных весов); в) нет существенной разницы между термомеханическими кривыми нефракционированных полимеров и их фракций.

Наши данные о влиянии молекулярного веса аналогичны результатам, полученным впервые Каргиним и Соголовой при изучении полиизобутилена в условиях сжатия [4].

Каргин, Соголова и Слонимский считают, что у линейных полимеров крутая высокотемпературная ветвь обусловлена течением полимера [4, 5, 6]. Для истолкования результатов термомеханического изучения они предложили различать три физических состояния полимеров: стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекущее. Они считали, что их существование отражают различные участки термомеханической кривой. Стеклообразному состоянию отвечает участок малых деформаций, высокоэластическому — «плато», вязкотекущему — крутая высокотемпературная

ветвь. Переходу полимера однородного строения из стеклообразного в высокоэластическое состояние соответствует температура стеклования θ_c , а из высокоэластического в вязкотекучее — температура течения θ_t .

Однако результаты опытов как наших, так и ряда других авторов заставляют усомниться в правильности предложенной трактовки. Так, по нашим данным, у поливинилацетата (ПВА) с молекулярным весом $M_w \approx$

$\approx 7 \cdot 10^5$ резкое нарастание податливости начинается с 60° ¹. В то же время в работе [8] было показано, что при $75-80^\circ$ при сильнейшем растяжении ПВА в десятки и сотни раз все еще основную долю составляют высокоэластические деформации; они нацело исчезают после отжига образца при $90-110^\circ$. (Молекулярный вес изучавшихся образцов не превышал $2 \cdot 10^5$.) Итак, сопоставление характеристик механического поведения показывает, что у ПВА в области «вязкотекучего состояния» возникают в основ-

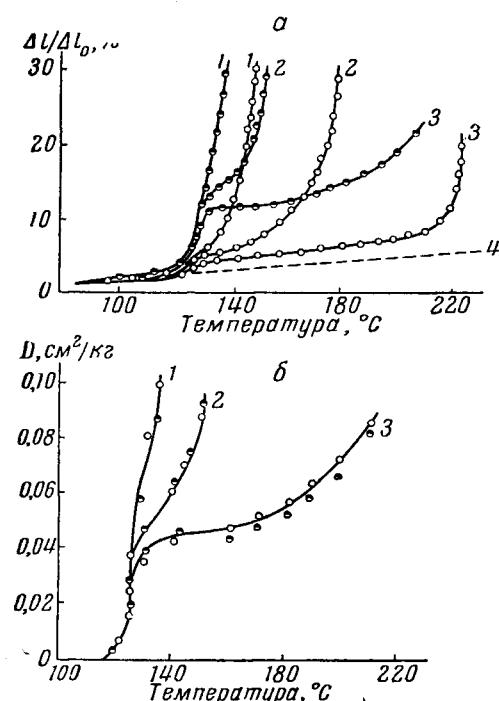


Рис. 4. Полиметилметакрилат. Скорость нагревания $\partial\theta/\partial t = 60^\circ/\text{час}$:
а — термомеханические кривые напряжения σ_0 : $\circ - 0,5$; $\bullet - 2,0 \text{ кг}/\text{см}^2$. Молекулярный вес 1 — $5,0 \cdot 10^4$; 2 — $3,1 \cdot 10^5$; 3 — $1,5 \cdot 10^6$; 4 — тепловое расширение, б — температурная зависимость податливости, обозначения прежние

ном высокоэластические деформации, а не деформации вязкого течения.

Для подтверждения того, что деформации, возникающие при термомеханических испытаниях ПММА и ПС во всей области температур, как на участке «плато», так и крутой ветви, являются высокоэластическими, были проведены следующие опыты. У образцов, прошедших испытание и разруженных в конце испытания, изучалось их сокращение во время повторного прогрева. Во всех случаях у всех полимеров, в том числе у фракций ПММА с $M_w = 5,0 \cdot 10^4$, после окончания цикла нагружение — нагревание — охлаждение — разгружение — прогрев — охлаждение длина образцов возвращалась к исходной. Это означает, что деформация, накопленная в течение термомеханического испытания, складывается только из высокоэластической и деформации теплового расширения.

Были предприняты специальные опыты по установлению природы деформаций, образующих крутые ветви термомеханических кривых. На каждый образец перед измерением наносились краской две риски на расстоянии 27 м.м. По окончании испытаний образцы прогревались и производилось повторное измерение расстояний между рисками. В пределах погрешности измерения ($\pm 0,1$ м.м) начальное расстояние после отжига полностью воспроизводилось.

На отсутствие течения указывают также опыты по снятию термомеханических кривых при различных скоростях нагревания. На рис. 5 приведены термомеханические кривые для полистирола ($[\eta] = 4,1$ в бензole),

¹ Расчет молекулярного веса производился по формуле, приведенной в [10].

полученные при напряжениях растяжения 0,5 и 25 кГ/см² при двух скоростях нагревания 2 и 60° в час.

Увеличение скорости нагревания при напряжениях $\sigma_0 \geq 25$ кг/см² проявляется в том, что резкий рост длины образца начинается при не сколько более высоких температурах [2].

При $\sigma_0 = 0,5$ кГ/см² на термомеханических кривых воспроизводятся все четыре участка. В области размягчения (2-й участок) и «плато» (3-й

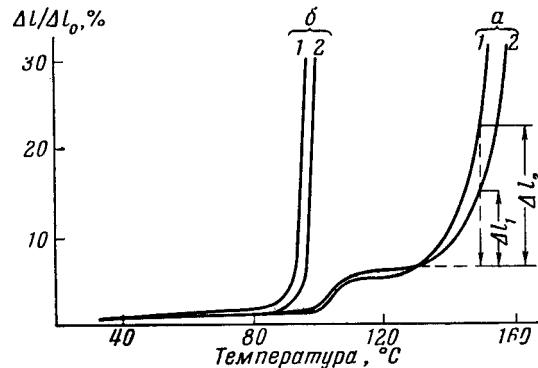


Рис. 5. Полистирол. Термомеханические кривые.

Напряжения σ : а — 0,5; б — 25 кГ/см²; кривые 1, 2 — скорость нагревания $d\theta/dt$ 2 и 60°/час

участок) кривые практически совпадают. Они начинают незначительно расходиться лишь в области выше 140° (4-й участок). Однако это расхождение кривых нельзя объяснить процессом течения. Если бы нарастание деформации Δl_1 и Δl_2 на высокотемпературной ветви было связано с течением, то оно должно было возрастать пропорционально длительности опыта (обратно пропорционально скорости нагревания). Тогда нужно было бы ожидать, что $\Delta l_2/\Delta l_1 \sim 30$. На самом деле этого нет: термомеханические кривые остаются весьма близкими и $\Delta l_2/\Delta l_1 \sim 2$.

После этих испытаний образцы были разгружены и прогреты. Как всегда, наблюдалось полное восстановление их первоначальных размеров.

Итак, совокупность всех контрольных опытов по установлению природы деформаций аморфных линейных полимеров полиметилметакрилата, полистирола и поливинилацетата заставляет признать, что крутую высокотемпературную ветвь термомеханической кривой у высокомолекулярных линейных полимеров нельзя принимать за начало течения¹. В обычных условиях проведения термомеханических испытаний накапливаются только деформации высокой эластичности. Значит, основываясь только на форме термомеханической кривой без проведения независимых контрольных опытов, нельзя судить о природе деформаций.

Приведенные данные заставляют усомниться в полезности такого понятия, как температура течения полимеров. Течение полимеров подчиняется сложным закономерностям, и его появление затушевывается накоплением высокоэластических деформаций. Оно не является свойством, характеризующим состояние полимера только в какой-то особой области температур, когда полимер находится в «вязкотекучем» состоянии [9]. В то же время вряд ли кто будет оспаривать необходимость различать упругие деформации от высокоэластических и деформаций вязкого течения².

¹ К тем же выводам приводят изучение полизобутилена разных молекулярных весов.

² Разделение деформации в полимерах на три составляющие впервые произведено в работе Кобеко, Кувшинского, Гуревича [7]. Ими было обращено внимание на то, что у низкомолекулярных продуктов накопление деформаций вязкого течения должно доминировать при более низких температурах, чем у высокомолекулярных.

Разумеется, полученные нами результаты и их анализ не опровергают полезности использования данных термомеханического изучения для технологических целей, в том числе и установления области температур переработки полимерных продуктов.

Выводы

1. Проведено термомеханическое изучение аморфных линейных полимеров: полиметилметакрилата и полистирола при малых уровнях напряжения растяжения. Обнаружено существенное сходство термомеханических свойств указанных полимеров.

2. Подтверждено, что вид термомеханических кривых существенно меняется при изменении молекулярного веса полимера. У высокомолекулярных продуктов термомеханические кривые содержат «плато» и высокотемпературную ветвь.

3. Проведено изучение природы деформаций, накапливающихся при термомеханических испытаниях. Показано, что у полиметилметакрилата, полистирола деформации имеют высокоэластическую природу даже на кривой высокотемпературной ветви.

4. Отвергается целесообразность выделения особого вязкотекущего состояния линейных полимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, 29, 514, 1959.
2. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 778, 1960.
3. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лабор., 26, 100, 1960.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 62, 238, 1948; Ж. физ. химии, 23, 563, 1949.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. МГУ, 1960.
7. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. К. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., 3, 329, 1937.
8. Э. И. Барг, Д. М. Спитковский, Н. М. Мельтева, Докл. АН СССР, 84, 257, 1952.
9. И. П. Король, Ж. техн. физики, 29, 471, 1959; 29, 480, 1959; 29, 647, 1959.
10. В. Н. Цветков, С. Я. Котляр, Ж. физ. химии, 30, 1100, 1956.

THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF THE LINEAR AMORPHOUS POLYMERS POLYMETHYLMETHACRYLATE AND POLYSTYRENE

A. V. Sidorovich, E. V. Kuvshinskii

Summary

A thermomechanical study of the linear, amorphous, isotropic polymers polymethylmethacrylate and polystyrene has been carried out at small stretching loads. The properties of these two polymers were found to be similar. It has been confirmed that the pliability of the polymers immediately above the glass temperature sharply falls with increase in molecular weight. It has been shown that under the usual test conditions only high elastic deformation accumulates on all parts of the thermomechanical curve, including the steep, high temperature branch. The desirability of discriminating a special state of viscous flow of linear polymers and the usefulness of the concept of flow temperature as a parameter determining the appearance of flow of the polymers are put to question.