

К МЕТОДИКЕ РЕГИСТРАЦИИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ КРИВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Б. Я. Тейтельбаум, М. Н. Дианов

Вслед за работами Каргина и его сотрудников [1, 2, 3, 4] построение термомеханических кривых (ТМК) стало довольно распространенным методом изучения полимеров. Привлекательность этого метода заключается в том, что при этом затрагивается комплекс показателей, связанных с важнейшими технологическими свойствами полимеров.

В литературе уже высказывалось мнение [5], что ТМК отражают не только изменения физического состояния полимера под действием внешнего усилия. В ряде случаев кривые могут фиксировать также химические процессы, происходящие при нагревании в полимерном материале, как, например, возрастание коэффициента полимеризации, или, напротив, деструкция, явления вулканизации и т. д. По-видимому, метод ТМК дает весьма благоприятные возможности для исследования такого рода процессов.

Однако широкому распространению этого метода мешают две причины. Во-первых, существующая методика до последнего времени не давала возможности автоматически записывать ТМК. Во-вторых, вид ТМК в высокой степени зависит, кроме свойств самого полимера, от условий проведения опыта, ибо не подлежит сомнению, что при тождественных условиях опыта одни и те же полимеры дают тождественные ТМК. Таким образом, методика снятия ТМК нуждается в автоматизации и унификации. При этом имеется в виду метод с применением постоянной (а не периодически прилагаемой) нагрузки на образец и непрерывный, линейно-равномерный его нагрев в атмосфере инертного газа.

Все эти условия осуществлены в установке Цетлина и др. [6], однако недостатком ее является необходимость периодического отсчета температуры и деформации в функции времени, после чего приходится по точкам строить ТМК.

Автоматическая установка

В Казанском филиале АН СССР сконструирована полностью автоматизированная установка, позволяющая непрерывно вычерчивать ТМК непосредственно в координатах деформация — температура [7]. Устройство ее ясно из приводимой схемы (рис. 1).

Запись ведется на электронном потенциометре ЭПП-09. По одной из координат, задаваемой положением пера самописца, регистрируется э. д. с. термопары, определяющей температуру исследуемого образца. Вторая координата задается передвижением диаграммной ленты, которое в описываемом устройстве осуществляется неравномерно и непрерывно, а по мере деформации образца.

Соответственно этому основными частями установки являются термический блок, обеспечивающий при помощи автоматического устройства равномерный нагрев образца в атмосфере азота в пределах температур от -120 до 400° , и измерительный механизм.

Схема установки представлена на рис. 1. Образец *O*, заполняющий чашечку внутренним диаметром 4 мм и высотой 2 мм, помещают в полость алюминиевого блока *B*. Блок в начале опыта охлаждают жидким воздухом, налитым в сосуд Дьюара *D*, и в дальнейшем нагревают при помощи устройства, обеспечивающего равномерный подъем температуры. Последнее состоит из датчика линейно возрастающего напря-

жения *ДЛН*, управляющей термопары *ТУ* и электронного реле *P₂*, включающего нагрев, как только э. д. с. *ТУ* достигнет величины напряжения на *ДЛН* [8].

На образец давит тяжестью груза Γ штансон P , собственный вес которого уравнивается коромыслом K с противовесом. На дальнем конце коромысла укрепляют отделенную от него изолятором контактную иглу I . На траверзе T , несущей стержни,

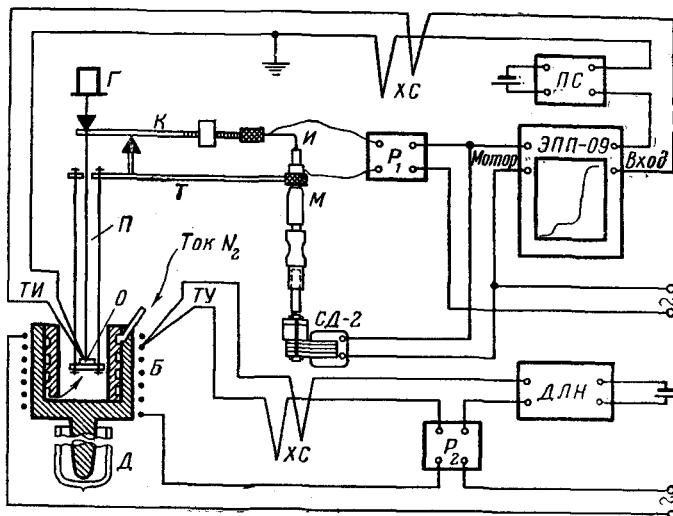


Рис. 1. Блок-схема автоматической установки для регистрации термомеханических кривых

которые поддерживают основание чашечки с образцом, укрепляют (также через изолятор) микрометрический винт M , вращаемый от синхронного мотора СД-2. По мере деформации образца (оседания пуансона) в ходе опыта контактная игла отходит от кончика винта. При этом электронное реле P_1 включает на малое время синхронный мотор лентопротяжного механизма самописца ЭПП-09 и мотор СД-2, и они действуют синхронно до тех пор, пока винт микрометра снова не коснется иглы. Таким образом, микрометр «следит» за деформацией образца, а мотор самописца обеспечивает ее регистрацию.

Максимальная скорость регистрации деформации определяется скоростью вращения мотора Уоррена, движущего микровинт (1 мм хода микрометра за 1 мин., что соответствует скорости деформации 0,25 мм/мин.). При больших скоростях деформации реле включено непрерывно и прибор регистрирует кривую с неизменным наклоном, характеризующим не истинный ход деформации, а соотношение скорости непрерывного движения диаграммной бумаги и скорости нагрева образца.

Измерение температуры образца производят при помощи хромель-алюмелевой термопары TI , включенной ко входу ЭПП-09; холодные спаи XC , как и TU , терmostатируются при 20° . Для обеспечения возможности записи как положительных, так и отрицательных температур служит потенциометр смещения записи PS .

Конструктивно установка оформлена весьма компактно (рис. 2). Термический блок с измерительным механизмом, сосуды Дьюара (для жидкого воздуха и для термостатирования $XС$) монтируются на вертикальной штативной стойке и могут перемещаться вдоль ее оси. Датчик линейного нагрева, потенциометр смещения и оба реле собраны в один блок электрического управления. Для обеспечения непрерывной подачи азота в этот же блок введено реле, дающее звуковой или световой сигнал при понижении или повышении давления газа против заданного. Отдельной частью установки является электронный потенциометр. В описываемом варианте установка регистрирует деформацию, происходящую только в одном направлении, и в случае расширения образца, иногда наблюдающегося у полимеров, потенциометр записывает горизонтальную линию так же, как и при отсутствии деформации.

Однако путем введения дополнительного контакта на коромысле и специального реле, обеспечивающего коммутацию для реверсирования синхронных моторов, движущих микровинт и диаграмму потенциометра, можно получить запись деформации как в обычном, так и в обратном направлении. Ввиду того что включение мотора Уоррена не позволяет непосредственно проводить его реверсирование, нами был изготовлен агрегат из двух таких двигателей, роторы которых укреплены на общем валу, а полюса статоров взаимно обратны. Включая обмотку одного из них—получают правое вращение, другого — левое.

Установка действует автоматически и не требует наблюдения в ходе всего опыта. Она дает плавные, хорошо очерченные кривые, по которым могут быть объективно найдены температуры стеклования и плавления (текучести) полимеров. Отсчет тем-

пературы по кривой можно производить с точностью около $\pm 2^\circ$; при повторных исследованиях в один и тех же условиях получают практически совпадающие кривые.

Следует отметить, однако, что размеры графиков по оси ординат могут несколько различаться вследствие того, что высота образцов не строго равна 2,00 мм¹. Однако для построения термомеханических кривых важна не абсолютная величина смещения пuhanсона, а относительная деформация образца. Вследствие этого целесообразно изображать все кривые в едином масштабе и измерять относительную деформацию в процентах.

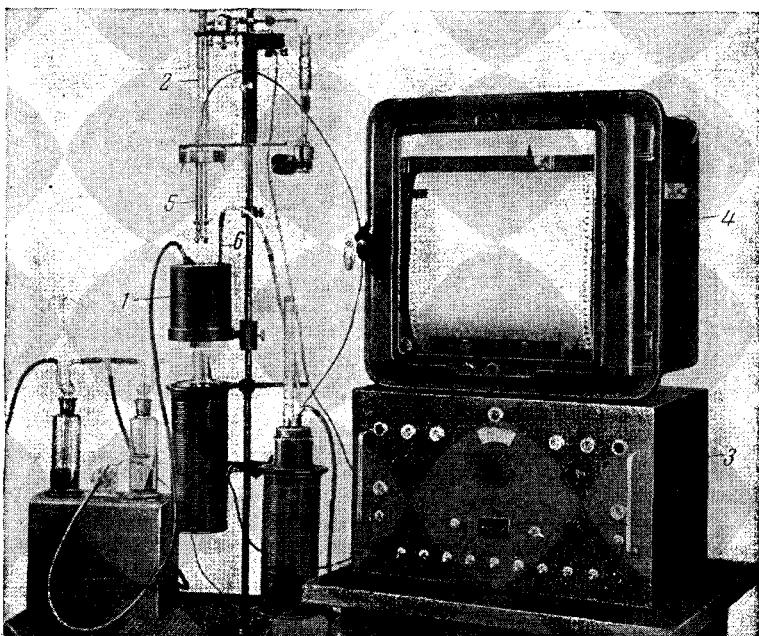


Рис. 2. Общий вид установки:

1 — термический блок; 2 — измерительный механизм; 3 — блок электрического управления; 4 — самописец; 5 и 6 — измерительная и управляющая термопары

Для того чтобы иметь возможность приводить различные кривые к единому масштабу по оси деформации, не изменяя при этом масштаба по оси температур, нами использовано специальное приспособление.

Диаграммная лента с заснятой кривой помещается на прозрачной доске наклонно, под таким углом, чтобы ее проекция на горизонтальный стол точно укладывалась в избранный размер. На столе находится чистый лист бумаги и поверх него — проектор. Проектор представляет собой устройство из малогабаритной электрической лампочки и двух короткофокусных линз, укрепленное на довольно массивном основании таким образом, что световой луч направлен строго вертикально. Между линзами помещается перекрестье, изображение которого можно сфокусировать на диаграммной ленте, лежащей на наклонной доске. В основании проектора точно по оси осветителя высверлен канал, в котором помещается обойма для карандашного грифеля и давящая на нее пружинка. Если двигать проектор по столу так, чтобы световой кружок с перекрестьем перемещался точно по кривой, то грифель вычертит на бумаге ту же кривую, но в уменьшенном до стандартного размера по оси деформации масштабе.

Имеется возможность перечерчивать на один лист бумаги в едином масштабе несколько различных кривых с целью их сопоставления, например при исследовании влияний тех или иных факторов на термомеханические кривые.

¹ Некоторые искажения масштаба по оси деформаций возможны также вследствие различий в инерции лентопротяжного механизма потенциометра и механизма микрометрического винта.

В дальнейшем установка была усовершенствована таким образом, что микрометрический винт приводится в движение непосредственно от механизма потенциометра ЭПП-09 (для чего ось *A* этого прибора через отверстие в корпусе соединяют карданным валом и конической передачей с микровинтом). Это исключает упомянутые здесь искажения, а вместе с тем существенно упрощает установку и повышает надежность ее действия. (*Примечание при корректуре.*)

Влияние величины нагрузки

Следует рассмотреть вопрос о том, как влияет изменение нагрузки на измеряемую деформацию образца в различных его состояниях и как оно влияет на определение точек T_c и T_t .

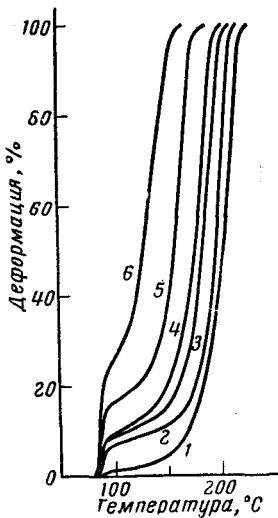


Рис. 3

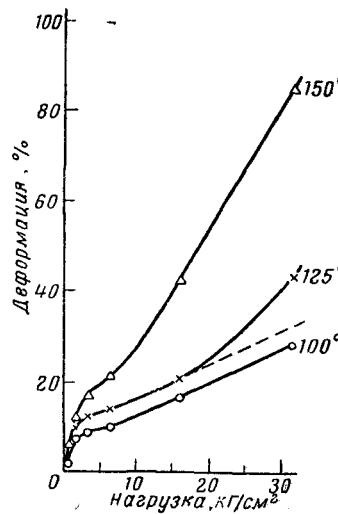


Рис. 4

Рис. 3. Термомеханические кривые поливинилхлорида при давлениях на образец:
1 — 0,64; 2 — 1,6; 3 — 3,2; 4 — 6,4; 5 — 16 и 6 — 32 кГ/см²

Рис. 4. Зависимость деформации поливинилхлорида от величины давления на образец

На рис. 3 показана серия термомеханических кривых, снятых нами для поливинилхлорида при различных нагрузках. Давление пuhanсона на образец изменялось от 0,64 до 32,0 кГ/см². Проведя изотемпературные сечения диаграмм при 100, 125 и 150°, мы получили данные для построения кривых зависимости деформации от давления в высокоэластическом и вязко-текучем состояниях.

Соответствующие графики приводятся на рис. 4. Зависимость деформации от давления близка к линейной (за исключением начального участка) лишь при 100°, когда образец находится в высокоэластическом состоянии. При 125° высокие нагрузки вызывают уже пластические деформации образца и кривая проходит выше соответствующей прямой (пунктир). При 150° доля пластической деформации в общей деформации образца возрастает и кривая проходит еще круче.

Следует отметить, что зависимость пластической деформации от давления также близка к линейной, однако с более высоким значением углового коэффициента, нежели для высокоэластической деформации.

Что касается стеклообразного состояния, то здесь деформация настолько мала, что ее при любой из приложенных нагрузок следует считать практически равной нулю.

На рис. 5 показана зависимость от величины нагрузки температур стеклования T_c и текучести T_t , найденных из приведенных выше кривых для поливинилхлорида. Как явствует из рисунка, T_c остается практически

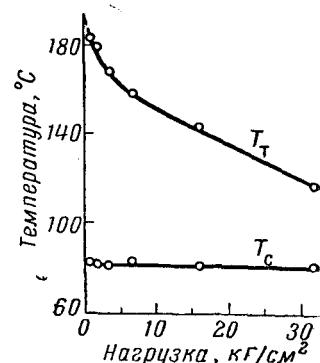


Рис. 5. Зависимость температур перехода T_c и T_t от величины давления на образец

неизменной при любой из испытанных нагрузок. Напротив, величина T_c существенно зависит от величины давления на образец, что соответствует хорошо известному факту, что увеличение приложенного усилия облегчает переход полимера в текучее состояние.

Снятие ТМК при различных достаточно малых нагрузках позволяет провести экстраполяцию значений T_c к нулевой нагрузке. Эту величину и следует, по-видимому, считать истинной температурой текучести полимера.

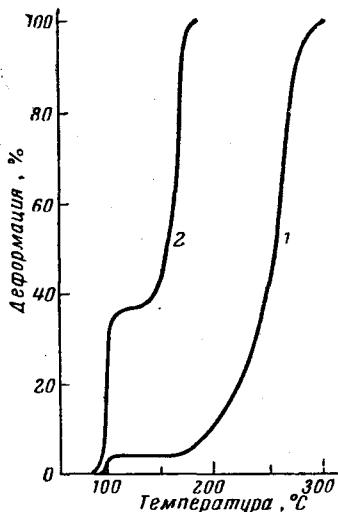


Рис. 6

Рис. 6. Термомеханические кривые полиметилметакрилата при давлениях:

1 — 3,2 и 2 — 36 кГ/см²

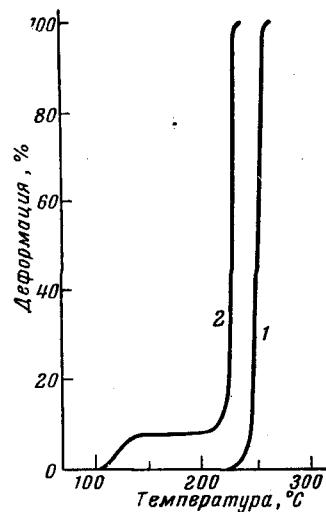


Рис. 7

Рис. 7. Термомеханические кривые продукта совместной полимеризации аллилдихлорванилового эфира фенилфосфиновой кислоты и метилметакрилата (3%) при давлениях на образец:

1 — 3,2 и 2 — 43 кГ/см²

Рассмотрим также ТМК для полиметилметакрилата (рис. 6). Здесь переход из высокоэластического в вязко-текущее состояние осложнен происходящим при высоких температурах процессом разложения полиметилметакрилата. Однако область T_c выявляется вполне четко. Из рисунка видно, что изменение величины груза приводит к весьма резким различиям в виде ТМК. Тем не менее на обеих кривых определяется одна и та же величина T_c , равная 96°. Такой результат не является неожиданным. В самом деле, прилагаемая нагрузка способствует лишь выявлению тех внутренних превращений, которые происходят в полимере при этой температуре. Увеличение нагрузки приводит к усилению деформации в высокоэластичном состоянии и делает наблюдение этого перехода более четким.

Различные полимеры сильно отличаются по величине упругости в высокоэластичном состоянии, и, по-видимому, в ряде случаев нагрузка может оказаться недостаточной для того, чтобы вызвать деформацию образца и выявить таким образом T_c .

На рис. 7 представлены ТМК, снятые для сополимера аллилдихлорванилового эфира фенилфосфиновой кислоты и 3% метилметакрилата¹. При удельном давлении 3,2 кГ/см² переход при T_c не обнаруживается.

¹ Сополимер был нам любезно предоставлен Н. И. Ризположенным и А. А. Муслинкиным.

При увеличении давления до 43 кГ/см^2 выявляются все элементы ТМК, характерные для аморфных полимеров; T_c оказывается равной 105° .

Таким образом, оптимальная величина нагрузки для получения ТМК оказывается различной в зависимости от характера полимера. При этом применение больших нагрузок делает особенно четким определение T_c , не влияя практически на значение этой величины. Напротив, неискаженное значение T_t может быть найдено лишь при малых нагрузках как предел, к которому стремится эта величина при нагрузке, равной нулю.

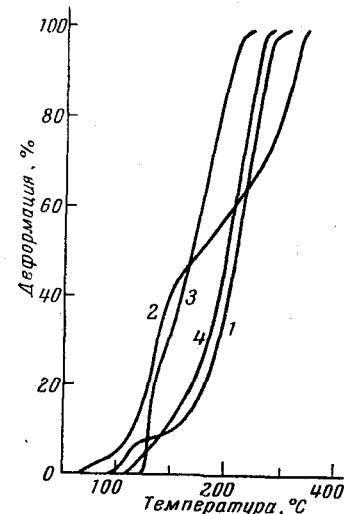
Влияние способа приготовления образца

Обычно полимеры, стеклообразные при комнатных температурах, исследуют в виде образцов, вытачиваемых из массивного куска по размеру чашечки, в которую они вставляются для снятия кривых. Эластичные материалы вырубают специальной просечкой, либо вырезают по тому же размеру. Жидкие образцы могут заливаться в чашечку и в ней замораживаются, — предварительно в криостате, либо в самом приборе. Во всех этих случаях охлажденный ниже T_c образец представляет собой однородный монолит.

В литературе указывается, однако, что ТМК могут быть сняты и для полимеров в виде порошков. Такие объекты исследуют в ряде случаев, как нам кажется, без достаточного внимания к их специфике.

Рис. 8. Термомеханические кривые полиметилметакрилата (мол. вес 325 000):

1 — массивный образец; 2 — порошок, полученный механическим диспергированием, утрамбованный; 3 — то же, спрессованный в таблетку; 4 — порошок, полученный пересаждением из раствора, спрессованный в таблетку



Мы считаем необходимым здесь подчеркнуть, что механические свойства тел совершенно различны в состоянии монолита и в дисперсном состоянии (пусть даже в виде брикета). Поэтому нельзя ожидать тождества или даже сходства в их ТМК. В случае нагревания порошков полимерных материалов приходится брать в расчет деформации внутри отдельных зерен, перемещение этих зерен друг относительно друга, а также специфические физико-химические процессы, имеющие место в дисперсных системах.

Приводим здесь некоторые из полученных нами результатов. На рис. 8 показаны кривые для полиметилметакрилата (ПММА) мол. веса $M \approx 325\ 000$. Кривая 1 снята для образца-монолита. Порошок ПММА был получен механическим диспергированием этого же материала мелким напильником.

Для исследования порошок помещали в чашечку и трамбовали при помощи молотка. Полученная для этого случая ТМК 2 не имеет ничего общего с кривой 1. Кривая для порошка начинает подниматься уже с 60° . Считая возможным такой вид кривой объяснить рыхлостью образца, мы провели запись ТМК того же материала, но предварительно плотно спрессованного на холду в специальной форме и представлявшего собой таблетку, размером соответствующую чашечке прибора. В этом случае ТМК 3 проходит ближе к кривой массивного образца, но на ней совершенно не проявляется участок высокоэластичного состоя-

ния. Повторные опыты с порошками, спрессованными в таблетки, дают воспроизводимые результаты. Можно было предположить, что характер кривой связан с особенностями механического диспергирования. В специальном опыте порошок ПММА был получен осаждением гептаном из раствора того же образца в дихлорэтане. Спрессованный в таблетку, он дал ТМК 4, отличающуюся от ранее рассмотренных.

Таким образом, регистрация ТМК порошкообразных материалов не дает (и принципиально не может давать) результатов, сопоставимых с данными для массивных образцов. Однако для полимеров, которые не могут быть получены в виде монолитов, снятие ТМК брикетированных порошков может быть полезно если не для нахождения T_c и T_t , то,

во всяком случае, для их характеристики и сравнения с другими образцами в том же состоянии.

Следует отметить, что в процессе снятия ТМК порошкообразных образцов под давлением приложенного груза может происходить слияние частиц с образованием сплошной массы (чем моделируется технологический процесс горячего прессования пресс-порошков). Если это явление происходит до достижения температуры текучести

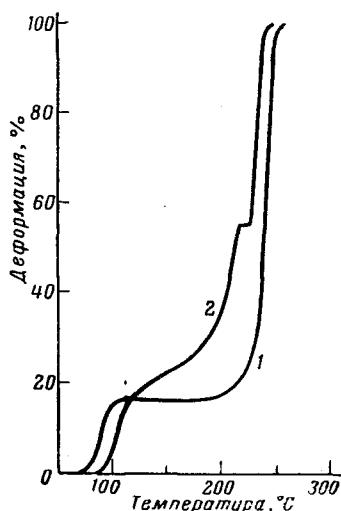


Рис. 9. Термомеханические кривые полимера аллилдихлорвинилового эфира фенилфосфиновой кислоты:

1 — массивный образец; 2 — порошок, полученный механическим диспергированием, спрессованный в таблетку

T_t , то для полимеров, дающих в высокоэластичном состоянии горизонтальные площадки на ТМК, на кривых порошков появляются горизонтальные участки. Пресс-порошок превращается в монолит, и в этих случаях T_t не отличается от величины, необходимой для массивного образца. Подобные явления мы наблюдали для порошка, полученного механическим диспергированием упомянутого выше полимера аллилдихлорвинилового эфира фенилфосфиновой кислоты. Полученные кривые показаны на рис. 9.

По-видимому, во всех случаях, когда нагревание полимера не вызывает необратимых изменений, при исследовании порошков целесообразно проводить предварительно горячее их прессование.

Большинство приводимых в настоящей работе ТМК сняты и обработаны Т. А. Ягфаровой.

Выводы

1. Разработана автоматическая регистрирующая установка, позволяющая снимать непосредственно в координатах температура — деформация термомеханические кривые (ТМК) методом внедрения шуансона при постоянной нагрузке и равномерном нагреве полимера в атмосфере инертного газа.

2. Исследовано влияние некоторых факторов на запись ТМК (величина нагрузки и способ приготовления образца) и показана полная воспроизводимость ТМК при тождественных условиях эксперимента.

3. Предложено истинное значение точки текучести T_t полимера определять экстраполяцией найденных из нескольких ТМК значений к величине нагрузки на образец, равной нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 551, 1949.
2. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 23, 563, 1949; Очерки по физико-химии полимеров. Изд. МГУ, 1960.
3. В. А. Карагин, Ю. А. Малинский, Докл. АН СССР, 72, 725, 915, 1950.
4. В. А. Карагин, М. Н. Штединг, Хим. пром-сть, 1955, № 2, 74; 1955, № 3, 137.
5. Е. И. Регирер, М. С. Калантарова, Коллоидн. ж., 17, 439, 1955; 19, 752, 1957.
6. В. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
7. Б. Я. Тейтельbaum, Передовой научно-технич. и произв. опыт. Изд. ЦИТЭИН, М., 1961.
8. Б. Я. Тейтельbaum, Тр. I совещ. по термографии. Изд. АН СССР, М.—Л., 1955, стр. 31.

METHOD OF RECORDING THERMOMECHANICAL CURVES OF POLYMERS

B. Ya. Teitelbaum, M. P. Dianov

Summary

The design and operation of an arrangement for the automatic recording of thermomechanical curves directly in strain-temperature coordinates has been described. With the aid of the arrangement the effect of the load and the physical state of the specimen on the character of the thermomechanical curves has been investigated.