

**АВТОМАТИЧЕСКАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ
КРИВЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ**

Б. Я. Тейтельбаум

В предыдущей статье [1] мы подчеркнули то обстоятельство, что получение при температурах выше точки стеклования (T_c) горизонтального участка на термомеханической кривой, снятой при постоянном нагружении, не может служить однозначным доказательством высокоэластического состояния полимера. Вследствие этого весьма существенной является возможность определить, обусловлена ли такая площадка наличием деформируемости, не изменяющейся с температурой, или же вызвана полным прекращением деформации. В первом из этих случаев можно говорить о высокоэластическом состоянии, во втором — о стеклообразном (последнее, естественно относится не к исходному полимеру, а к продукту его превращения, происходящего при нагревании).

Решить этот вопрос можно путем изменения нагрузки на образец в ходе опыта. В высокоэластическом состоянии при этом произойдет соответствующая деформация образца, тогда как в стеклообразном состоянии он не обнаружит существенной деформации. Изменение нагрузки на образец дает возможность также отличить высокоэластическую деформацию от текучести и вынужденной эластической деформации полимера. Таким образом, весьма заманчиво иметь возможность в тех или иных участках кривой воздействовать на полимер увеличением или уменьшением груза и наблюдать за деформируемостью образца. Тем самым можно было бы сочетать преимущества метода непрерывной регистрации термомеханической кривой и метода получения ее при наложении эпизодической нагрузки.

В принципе, осуществляя наложение и снятие груза строго периодически в ходе непрерывного нагрева образца, можно получить сложную периодическую кривую, верхняя и нижняя огибающие которой могут дать представление о деформации полимера соответственно под действием большей и меньшей нагрузки*. Разность ординат этих огибающих, отложенная как функция температуры, представляет собой кривую, близкую по содержанию к термомеханическим кривым по Каргину и Соголовой [2].

Такой подход к данному вопросу осуществили Регирер и Калантарова. В своей статье [3] они приводят кривые, построенные по точкам, попеременно найденным при действии большого и малого груза. Они сообщают также о разработке макета прибора, в котором запись кривых «методом двух нагрузок» проводится автоматически. Однако устройство и действие этого прибора, а также полученные на нем результаты не сообщаются. Между тем разработанная нами автоматическая установка для регистрации термомеханических кривых [4] дает хорошую возможность для работы методом двух нагрузок. При этом имеется в виду как

* Правда, приходится считаться с тем, что в ряде случаев часть деформации, вызванной при действии большего груза, является необратимой.

приложение и снятие груза в определенных интересующих исследователя точках кривой, так и автоматическое построение кривых зависимости деформации от температуры при чередующемся нагружении и разгружении образца. Последнее можно рассматривать как приближение к автоматизации метода получения термомеханических кривых по Каргину. Вместе с тем на кривых отражаются и дилатометрические эффекты, не отмечаемые обычно при методе динамометрических весов.

С целью осуществления такого рода записи в измерительной стойке прибора введено дополнительное приспособление для накладывания и снятия груза. Это приспособление действует от реверсивного мотора СД-09 с редуктором. Мотор вращает винт, поднимающий или опускающий вилку, несущую гирю необходимого веса. Последняя плавно опускается на груз, постоянно находящийся на тарели прибора. Ход вилки в вертикальном направлении (8–10 мм) значительно превосходит пределы перемещения пуансона при деформации образца (2 мм). Вилка связана с концевыми размыкательми, выключающими мотор в крайних ее положениях.

Включение и реверсирование мотора может быть проведено экспериментатором вручную либо автоматически по заданной программе. Программа предусматривает два показателя: длительность цикла (она изменяется от 4 до 12 мин.) и соотношение периодов нагрузки и разгрузки, варьируемое в любых пределах.

Датчиком автоматического переключения является реле, управляемое парой контактных дисков. Последние врачаются от мотора Уоррена с редуктором, делая оборот за время одного цикла. Каждый из дисков разделен по диаметру на две части, одна из которых металлическая, другая же сделана из изолятора. Пружинящий контакт скользит по образующим поверхностям обоих дисков, другой контакт связан с осью, на которую эти диски насыжены. Диски могут быть так сдвинуты относительно оси вращения, что продолжительность электрического контакта изменяется от 50 до 100% длительности каждого оборота.

Таким образом, регулируется соотношение длительности пребывания образца в нагруженном и разгруженном состоянии. Переключение тумблера реверса делает это соотношение обратным.

Обычно при накладывании груза образец сжимается, и потенциометр регистрирует эту деформацию; при снятии груза в случае эластичного полимера наблюдается обратный ход записи. Следует заметить, что скорость деформации может оказаться большей, чем предельная скорость регистрации, определяемая темпом подачи микрометрического винта в измерительном механизме установки (а следовательно, и диаграммной ленты в потенциометре) и скоростью нагрева. (Поскольку нагрев образца проводится строго линейно, ось температур может служить также координатой времени.) Предельной скорости регистрации при данных условиях соответствует некоторая прямая АД при прямой записи и DC — при обратной (см. рис. 1).

При небольшой и сравнительно медленно протекающей деформации установка успевает «следить» за ней и вычерчивает кривую АВ при нагрузке и BC — при разгрузке. При больших значениях деформации, начальный этап которой протекает быстрее, чем предельная скорость регистрации, установка вместо отрезка кривой AK сможет записать лишь прямолинейный отрезок AK. Только участок кривой деформации KB₁ установка зарегистрирует в соответствии с фактическим ходом деформации. То же самое можно сказать о кривой разгрузки, круто падающий участок которой будет записан с предельной скоростью установки в виде прямой, и лишь участок MC совпадает с кривой деформации. Из сказанного ясно, что оценивать величину деформируемости образцов можно за такие промежутки времени от момента наложения или снятия груза, при которых установка регистрирует истинный ход деформации. Для

кривой AB это возможно во всем интервале времени, для кривой AKB_1 — только в интервале KB_1 . При более значительных быстропротекающих деформациях запись за время нагружения может вообще не достичь кривой деформации (случай AB_2). При этом установка будет чертить пилообразную кривую, состоящую из прямолинейных участков AD и DC , причем высота зуба определяется не величиной деформации, а только свойствами установки. Для того чтобы при записях с предельной скоростью судить о деформируемости образца, необходимо, чтобы зубцы были «притуплены». Такой вид кривой свидетельствует о том, что по крайней мере на этих «притупленных» участках установка регистрирует истинные размеры образца.

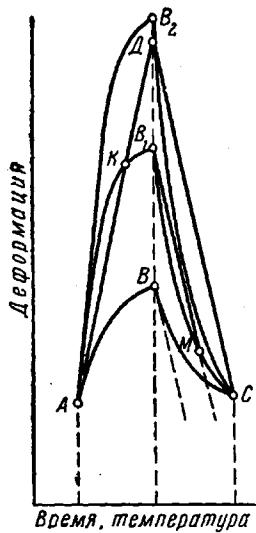


Рис. 1

Рис. 1. Регистрация деформации образца под действием нагружения и разгрузки при различных скоростях деформации (схема)

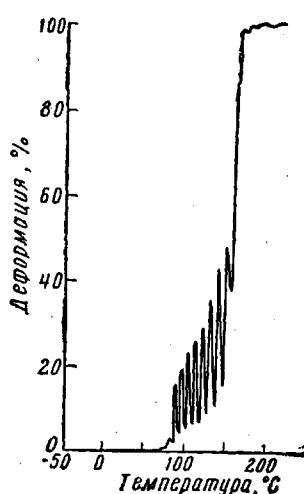


Рис. 2

Рис. 2. Термомеханическая кривая винилпласта при действии периодической нагрузки.

Меньшая нагрузка 0,64, большая — 16,6 кг/см². Длительность цикла нагружения — разгрузки — 4 мин.

Во всяком случае необходимо следить за тем, чтобы периоды нагружки и разгрузки не были короче, чем время, потребное для записи происходящей деформации, иначе говоря, чтобы величина деформации не превосходила той, которая может быть записана передвижением диаграммной ленты за соответствующий период. Добиться этого можно изменением длительности цикла или величины груза.

Длительность цикла не должна быть слишком большой, поскольку за это время может произойти существенное возрастание температуры и, следовательно, изменение деформируемости также в результате действия этого фактора, но не только эффекта изменения нагрузки.

Длительность нагружения порядка 1—2 мин. может оказаться вполне достаточной. Это больше, чем обычно принято в методике динамометрических весов, но при этом получается также вполне определенная характеристика деформируемости образца. Отметим, что нет принципиальных препятствий к разработке регистрирующей установки, которая следила бы за быстропротекающей деформацией и отмечала бы деформируемость образца за время нагружения малой длительности. Период, на протя-

жении которого груз снят, может быть значительно дольше, но при этом сократится общее число экспериментальных точек для построения кривой деформируемость — температура. В наших опытах удобным оказался режим, при котором периоды регистрации с наложенным и снятым грузом были равны друг другу и составляли по 2 мин.

Приводим некоторые из полученных нами результатов*. На рис. 2 показана кривая для винипласта. Нетрудно видеть, что кривая дает представление как об общем ходе деформации образца при повышении температуры, так и о его деформируемости при каждой данной температуре. Так, в стеклообразном состоянии изменение груза не вызывает деформации образца, в высокоэластическом же состоянии оно влечет за собой существенные изменения его размеров.

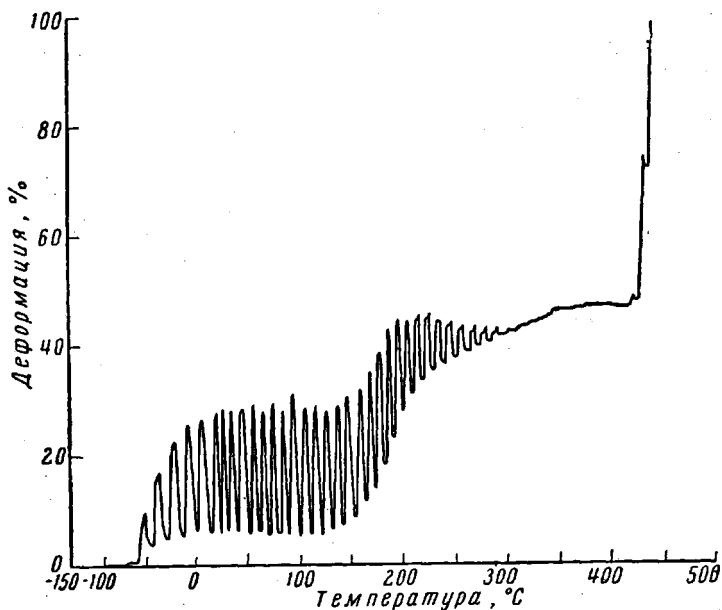


Рис. 3. Термомеханическая кривая резины из синтетического каучука СКБМ.

Условия опыта те же, что и на рис. 2

Другой из исследованных образцов — резина из синтетического каучука СКБМ с сажевым наполнителем. Для него первоначально была получена при постоянном действии груза термомеханическая кривая, на которой явно обозначаются три площадки. Первая из них без сомнения могла быть отнесена к высокоэластическому состоянию, тогда как две другие требовали интерпретации. Мы не входим здесь в детальное обсуждение данного вопроса, поскольку термомеханические свойства резин составляют предмет отдельного сообщения. Укажем лишь, что методом периодической нагрузки нами получена кривая (рис. 3), вполне разъясняющая характер превращений, происходящих в образце. Эластичная резина проходит в процессе нагревания стадии углубления вулканизации и термовулканизации, в результате чего постепенно твердеет и превращается в стеклообразный материал. Лишь при температуре выше 400° происходит плавление с полным разрушением структуры полимера.

Несколько иной вид имеют термомеханические кривые резины из силиконового каучука. При постоянной нагрузке ($3,2 \text{ кг}/\text{см}^2$) она дала термомеханическую кривую с одной протяженной горизонтальной площадкой (от -40 до 340°), свидетельствующей о ее термостойкости. Кривая, снятая при периодически меняющейся нагрузке, показана на рис. 4.

* Кривые сняты Т. А. Ягфаровой.

Она дает возможность более полно оценить эластические свойства материала.

Изменение размеров образца при каждом увеличении нагрузки может служить мерой общей его деформируемости при данной температуре, тогда как обратное изменение при уменьшении нагрузки дает возможность оценить долю эластической деформации. Идеальной эластичности соответствует равенство этих величин.

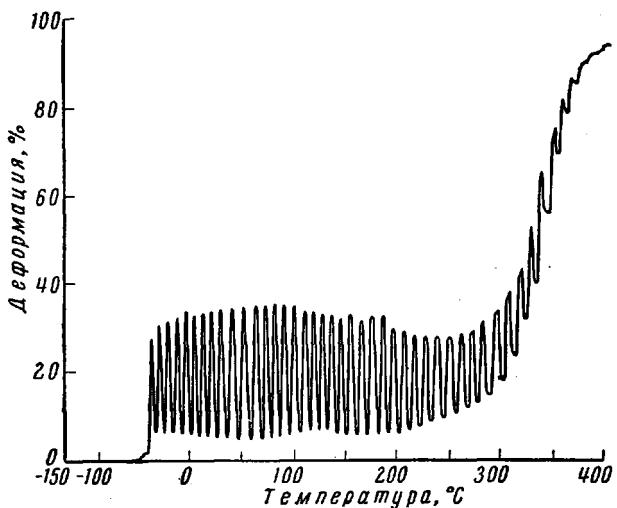


Рис. 4. Термомеханическая кривая резины из силиконового каучука.

Условия опыта те же, что и на рис. 2

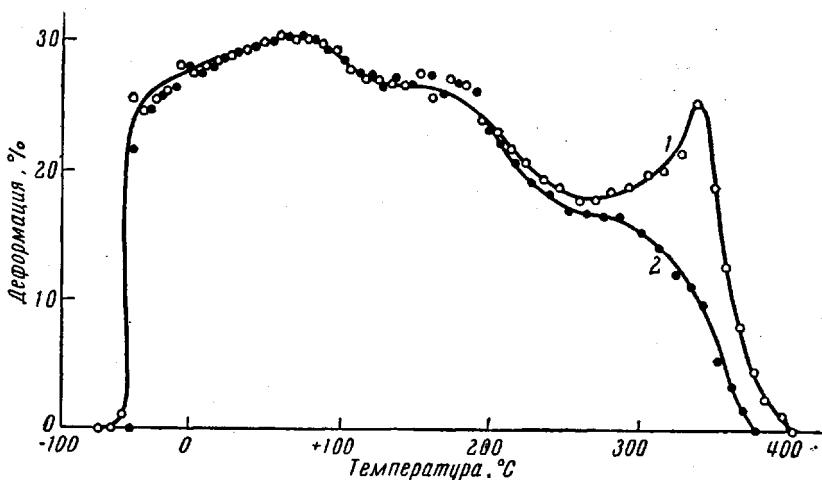


Рис. 5. Кривые деформируемости резины из силиконового каучука по данным рис. 4:

1 — общая деформация; 2 — эластическая деформация

По полученным кривым для резины из силиконового каучука мы построили по точкам для каждого цикла нагружения — разгрузения график зависимости общей и эластической деформации от температуры (рис. 5). Как видно из этого графика, несмотря на некоторую изменчивость деформируемости с температурой, на протяжении значительной области температур эластичность резины близка к идеальной. Лишь при нагреве

выше 200° эластичность постепенно уменьшается. При температуре 250° общая деформация начинает расти, тогда как доля эластической деформации уменьшается. Это свидетельствует о начинаяющемся вязком течении образца. Этот процесс не получает, однако, развития при дальнейшем повышении температуры ввиду начинаяющегося образования жесткой неплавкой структуры. Этому соответствует падение общей деформируемости образца до нуля.

Следует вообще заметить, что начало вязкого течения полимеров, связанное с повышением общей деформируемости, проявляет себя одновременно в падении эластичности образца. Последнее, по-видимому, может быть надежным указанием на точку текучести. Известны затруднения, возникающие при определении этой точки для полимеров, на термомеханических кривых которых площадка высокозластического состояния имеет подъем, плавно переходящий в ветвь, соответствующую вязкотекущему состоянию. К таким полимерам относится также поливинилхлорид (см., например, серию кривых в [5]).

По данным рис. 2 нами построены кривые общей и эластической деформации для того же полимера (рис. 6). Здесь доля эластической деформации в принятых условиях эксперимента всюду существенно меньше единицы. Обращает на себя внимание, что, начиная со 150°, при продолжающемся росте общей деформации эластическая деформация резко падает. Такая потеря эластических свойств указывает на переход из высокозластического в текучее состояние, притом значительно более четко, чем возрастание общей деформируемости.

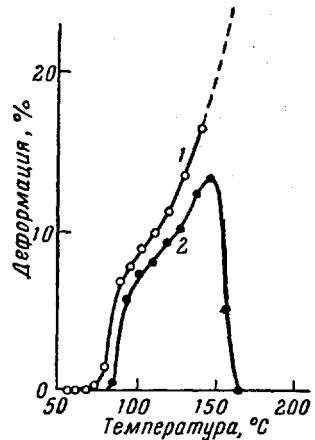


Рис. 6. Кривые деформируемости винилпласта по данным рис. 2:

1 — общая деформация; 2 — эластическая деформация

Выводы

1. На основе ранее разработанной установки предложено устройство для автоматической регистрации термомеханических кривых полимеров при периодическом нагружении и разгружении образца.

2. Указанный способ регистрации сочетает преимущества методов записи деформации полимеров при действии постоянной нагрузки и деформируемости при действии эпизодически прилагаемой нагрузки (термомеханические кривые по Каргину и Соголовой).

3. Предлагаемый метод дает возможность построения кривых деформируемости и кривых эластической деформации полимеров.

4. Высказывается мнение, что точка текучести при данной нагрузке определяется с большой четкостью как температура, где при росте общей деформируемости доля эластической деформации его падает.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
3 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Я. Тейтельbaum, Высокомолек. соед., 4, 655, 1962.
- В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
- Е. И. Регирер, М. С. Калантарова, Коллоидн. ж., 17, 439, 1955.
- Б. Я. Тейтельbaum, Передовой научно-технич. и производственный опыт, Изд. ЦИТИИН, 1961, серия 32, 4/2.
- Б. Я. Тейтельbaum, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.

**AUTOMATIC RECORDING OF THERMOMECHANICAL CURVES OF POLYMERS
ON PERIODIC LOADING*****B. Ya. Teitelbaum*****S u m m a r y**

A method of recording thermomechanical curves of polymers on periodic loading has been developed on the basis of modification of a previously described automatic apparatus. Such curves permit not only the over-all deformation effect, but also the deformability for each temperature to be evaluated, which may serve as an important characteristic of the processes occurring during the heating of polymers. On the basis of the curves one may plot diagrams for the temperature dependence of the over-all deformability and elastic deformation which together indicate the flow point with much more accuracy than do the ordinary thermomechanical curves.