ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV 1962 № 5

О ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ КРИВЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОСТОЯННОМ НАГРУЖЕНИИ

Б. Я. Тейтельбаум

Изучение деформации полимера под действием приложенного усилия в зависимости от температуры представляет собой весьма важный метод исследования полимеров, в сравнительно короткое время получивший широкое распространение [1].

Каргин предложил методику с использованием динамометрических весов, в которой к образцу полимера, по достижении им желаемой температуры, прилагается нагрузка и измеряется деформация, развиваемая в течение определенного, обычно малого, отрезка времени. После этого груз снимается, образец доводится до новой температуры, и опыт повторяется. Совокупность получаемых таким образом точек, простирающихся на достаточно широкую температурную область, образует термомеханическую кривую [2].

Сама форма термомеханической кривой связана с особенностями физического состояния полимера и позволяет определять температурные переходы в аморфных полимерах. Термомеханические кривые отображают способность полимера противостоять внешнему механическому воздействию, причем эффект этого воздействия определяется внутренними качествами, присущими полимеру.

Регирер и Калантарова [3, 4] высказали мнение, что для построения термомеханических кривых может быть использован любой вид механического воздействия на полимер. Они обсуждали при этом метод измерения деформации под влиянием непрерывно действующей нагрузки при постоянном подъеме температуры образца.

В том или ином аппаратурном оформлении, но по этому принципу, проводятся исследования во многих лабораториях [5, 6, 7]. В качестве наиболее распространенного вида механического воздействия следует назвать вдавливание в образец пуансона, на конце которого находится конус, шар либо плоский срез. По-видимому, в последнем случае характер деформации приближается к одноосному сжатию, хотя вряд ли дает основания для сколь-либо точного вычисления модуля упругости. Поскольку, как уже отмечалось [3], здесь исследуется степень внедрения пуансона в образец (пенетрация), метод можно назвать пенетрационным.

Несмотря на имевшую место в литературе дискуссию о сущности термомеханических кривых [3, 4, 8], правомерность сопоставления данных, полученных при периодическом приложении груза и при непрерывном его воздействии, по-видимому, не вызывала сомнений (см., напр., [9—11]). В самом деле, кривые, полученные методом непрерывного приложения груза, во многом сходны с термомеханическими кривыми, снятыми с помощью весов Каргина, и указывают на одни и те же значения температур перехода T_c и $T_т$. Однако нельзя не видеть между ними принципиальной разницы.

Термомеханическая кривая при постоянном нагружении характеризует изменение деформируемости иначе, чем кривая, построенная методом эпизодического приложения нагрузки. В то время как последний тип кривой характеризует фактическую деформируемость полимера при любой данной температуре, первый тип показывает степень деформации, достигнутую образцом за все время нагревания его до этой температуры. Таким образом, метод весов Каргина можно считать дифференциальным, тогда как рассматриваемый метод, как и метод растяжения полимера под действием постоянной нагрузки, является своего рода «интегральным» методом [1].

Термомеханическая кривая при постоянном нагружении дает нам представление об эффективной толщине образца, которую он имеет при переменной температуре и под действием груза. Нетрудно видеть, что изменения этой величины будут происходить под влиянием двух факторов: а) сжатие под действием внешнего усилия и б) дилатометрические эффекты, которые изменяют размеры образца независимо

[1] На различие этих методов и на необходимость уточнения понятия термомеханической кривой указывают Сидорович и Кувшинский [16]. Они присваивают этот термин только результату исследования постепенного накопления деформации в условиях поддержания постоянной нагрузки и повышения температуры с фиксированной скоростью.

от внешнего механического воздействия. Конкретные причины, ведущие к появлению этих эффектов, мы рассмотрим несколько ниже. Вместе с тем также очевидно, что оба указанных фактора обусловлены как физическими, так и химическими изменениями состояния полимера и не могут быть разграничены. Заслуживает внимания то обстоятельство, что термомеханическая кривая при постоянном нагружении непосредственно регистрирует как положительные, так и отрицательные дилатометрические эффекты, тогда как изменения деформируемости сказываются более сложным образом.

Сопоставим термомеханические кривые при постоянной нагрузке с кривыми по Каргину на примере простейшего случая аморфного полимера.

При нагревании полимера в пределах стеклообразного состояния степень деформации образца весьма невелика и практически может считаться равной нулю. Соответствующий участок на термомеханических кривых при постоянном нагружении не отличается от термомеханических кривых с эпизодически прилагаемой нагрузкой. Переход к высокоэластическому состоянию обозначится подъемом на обеих кривых. Однако в первом случае этот подъем обязан не только появлению эластической деформации, но и объемным изменениям, имеющим место при такого рода переходах. Убедиться в этом можно при сопоставлении ряда кривых одного и того же полимера, снятых при действии различных нагрузок. При температурах, близких к точке стеклования, и умеренных нагрузках эластическая деформация полимеров следует закону Гука. Между тем оказывается, что при малых нагрузках деформация образца значительно больше, чем это вытекает из требования пропорциональности деформации приложенному усилию. Выявляется возможность количественного подсчета доли упругой деформации в общей деформации образца. Следует, однако, иметь в виду релаксационный характер изменения удельного объема полимера при переходе точки стеклования T_c.

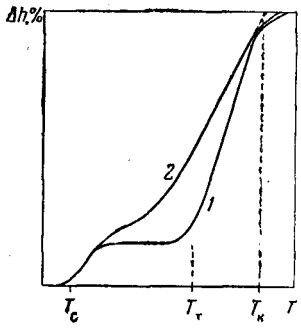

Рис. 1. Термомеханические кривые при постоянном нагружении аморфного полимера:

1 — при наличии высокоэластической деформации; 2 — при одновременном проявлении высокоэластической и пластической деформации

Высокоэластическое состояние характеризуется горизонтальными площадками на термомеханической кривой как при периодической нагрузке, так и при постоянной нагрузке. Последняя изображена на рис. 1 (кривая *1*). Переход горизонтальной площадки в поднимающуюся ветвь кривой, характерную для пластической деформации, происходит в точке текучести $T_т$. При наличии пластических деформаций наряду с эластическими при температуре ниже $T_т$ наблюдается постепенный подъем площадки высокоэластического состояния, возрастающий с температурой, так что она плавно переходит в ветвь вязко-текучего состояния (кривая *2* на том же рисунке). Величина пластической деформации прямо зависит от времени действия силы. Поэтому на термомеханических кривых при непрерывном приложении нагрузки она сказывается более значительно, чем на кривых, записанных методом относительно кратковременного приложения нагрузки.

При переходе к вязко-текучему состоянию величина пенетрации определяется пластичностью полимера. Протяженность температурного участка, на продолжении которого пуансон проникает на всю толщину образца, может служить некоторой мерой его вязкости. Для низкомолекулярных веществ кривая круто поднимается вверх.

Запись термомеханических кривых при постоянном нагружении завершается при достижении пуансоном основания образца. Следует отметить, что последние этапы этого процесса затрудняются вследствие необходимости выдавить вязкую массу полимера из узкого и все более

сужающегося зазора между дном чашечки образца и плоским срезом пуансона. Вследствие этого восходящая ветвь кривой, как правило, завершается закруглением, и кривая почти асимптотически приближается к уровню 100%-ной деформации, так что соответствующий элемент кривой отнюдь не указывает на замедление с температурой роста текучести полимера. Поэтому в качестве точки завершения пенетрации следует принимать пересечение продолжения восходящей ветви кривой с уровнем 100%-ной деформации. Следует отметить, что точка эта ($T_к$) является вполне воспроизводимой и характерной для данного образца при стандартных условиях опыта.

Мы до сих пор рассматривали случай, когда во всем интервале пенетрации не происходит никаких изменений объемных и механических характеристик полимеров, кроме переходов при $T_с$ и $T_т$. Но изменение деформируемости может происходить также в результате внутренних процессов, происходящих в полимере, и они так или иначе отражаются на термомеханических кривых.

Если имеет место возрастание упругости эластичного полимера, что при повышении температуры происходит, по-видимому, лишь в редких случаях, то пуансон начнет выталкиваться из образца, и будет зарегистрирован обратный ход кривой. Иное дело, если уменьшение деформируемости происходит за счет проявления термореактивности, образования «сшитых» структур. При этом образец будет противостоять внедрению в него пуансона, и дальнейшего его проникновения при возрастании температуры может и не наблюдаться. Но и обратного выталкивания пуансона не произойдет. На термомеханической кривой при постоянном нагружении будет получена более или менее протяженная горизонтальная площадка.

Такого же вида площадка на термомеханических кривых характерна, как мы видели, для области высокоэластического состояния, когда она проявляется в равной мере как при периодической, так и при постоянной нагрузке.

В рассмотренном случае площадка на кривой указывает не на неизменность деформируемости образца [1] (хотя такая площадка может быть и продолжением площадки высокоэластического состояния), но на возрастание жесткости полимера, препятствующей увеличению деформируемости.

Термомеханические кривые, снятые с периодически прилагаемой нагрузкой, в этой области температур отнюдь не имеют горизонтальной площадки, а показывают понижение, иногда практически до нуля.

Теоретически рассуждая, явление образования мостичных связей и пространственной сетки в ходе опыта может происходить в различных температурных областях. Соответствующую температуру обозначим T_0. По-видимому, такое «сшивание» при $T_0 < T_с$ (для стеклообразного состояния) вряд ли характерно. В этом случае наблюдался бы переход из одного стеклообразного состояния в другое и никаких характерных элементов на термомеханических кривых не должно появляться вплоть до температуры течения или разложения полимера, если учесть, что для структуры с жесткой пространственной сеткой область высокоэластического состояния отсутствует. Это относится в равной мере к кривым, снятым как с постоянной, так и периодически накладываемой нагрузкой.

Существенный интерес представляют случаи, когда образование пространственной сетки имеет место в области высокоэластического ($T_с < T_0 < T_т$) или вязкотекучего состояния ($T_0 > T_т$).

На рис. 2, *а* схематически изображен ход кривых при постоянном нагружении *А* и при переменном наложении нагрузки *Б* (в независимых масштабах) для первого из указанных случаев. На кривой *А* наблюдается горизонтальная площадка, на кривой *Б* — уменьшение деформируемо-

[1] Именно такую, неверную на наш взгляд, трактовку вопроса находим мы в статье [9].

сти нередко практически до нуля. При $T_т$ имеет место подъем обеих кривых.

На рис. 2, *б* представлен случай, по-видимому, довольно часто наблюдаемый, когда сшивание полимерных цепей происходит в вязко-текучем состоянии. Здесь на кривой *А*, вслед за некоторым ее подъемом после $T_т$, наблюдается образование горизонтальной площадки. Кривая *Б* и в этом случае показывает потерю деформируемости образца. Подъем обеих кривых при высоких температурах ($T_т$) отвечает переходу в вязко-текучее состояние, однако не исходного полимера, а деструктирующегося продукта его «сшивания». По нашему мнению, лишено смысла считать состояние полимера между T_0 и $T_т$ одним из физических состояний исходного полимера, как это иногда делают [12].

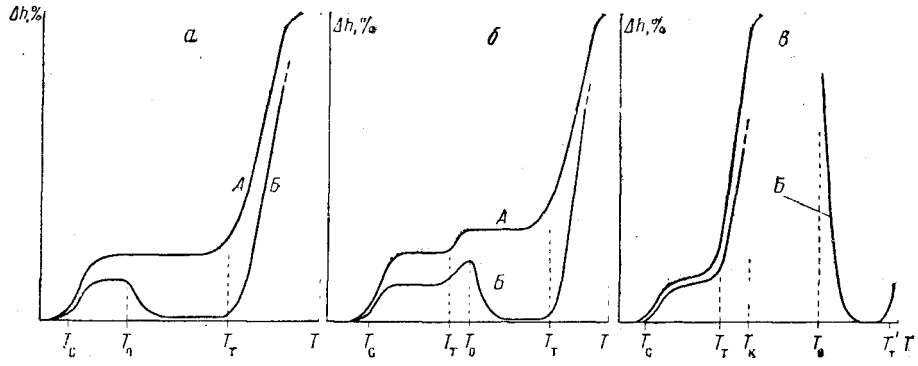

Рис. 2. Термомеханические кривые, снятые: *А* — при постоянном нагружении и *Б* — при эпизодическом приложении груза, в случае сшивания полимерных цепей при температуре T_0, лежащей в области высокоэластического состояния (*а*); при T_0, лежащей в области вязко-текучего состояния (*б*); при T_0, лежащей за пределами области пенетрации (*в*) (левая кривая —*А*) (схема)

Образование пространственных связей может и не доходить до получения жестких, недеформируемых продуктов. В этом случае кривая *Б* не достигает нуля, а на кривой *А* вместо четко выраженной горизонтальной площадки может наблюдаться лишь некоторое замедление подъема ветви вязко-текучего состояния полимера. На рис. 3 схематически показан вид термомеханических кривых при постоянном нагружении в зависимости от степени сшивания и жесткости образующейся пространственной сетки. Не составляет труда представить себе ход соответствующих кривых, снятых с периодическим приложением нагрузки, и мы их здесь не приводим.

Кривая *1* соответствует полимеру, где отсутствует сшивание цепей, кривая же *4* — такому полимеру, где результатом сшивания является образование полностью недеформируемой пространственной сетки. Кривые *2* и *3* соответствуют промежуточным степеням сшивания. Не исключена возможность и того, что при регистрации термомеханических кривых в области вязко-текучего состояния создаются условия для продолжения линейной полимеризации, заторможенной при синтезе полимера возрастанием вязкости. В этом случае может происходить «дополимеризация», молекулярный вес полимера возрастает, и термомеханические кривые показывают ход, аналогичный описанному выше. В самом деле, на рис. 4 показаны гипотетические кривые для полимера с малым [1] и большим [2] значениями молекулярного веса. Явлению «дополимеризации» должен соответствовать более или менее плавный переход от кривой *1* к кривой *2*.

Весьма часто указанные выше процессы, ведущие к понижению деформируемости, происходят в вязко-текучем состоянии за пределами

области пенетрации (рис. 2, *в*). В этом случае термомеханическая кривая при постоянном нагружении не обнаружит непосредственно этого процесса. Только подвергнув образец предварительному нагреванию, можно в последующем опыте записать кривую для получаемого продукта.

Изображенные здесь схематические кривые реализуются при экспериментальном исследовании различных полимеров, и конкретных примеров их мы не приводим. Разумеется, они не исчерпывают всего многообразия форм термомеханических кривых при постоянном нагружении.

Выше были рассмотрены процессы, приводящие к увеличению молекулярного веса и структурированию полимеров. Но при нагревании полимеров могут происходить и другие химические превращения. В частности, в ходе опыта могут иметь место процессы деструкции с выделением

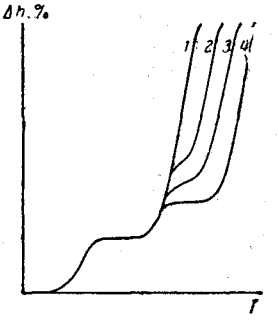

Рис. 3. Термомеханические кривые при постоянном нагружении для случая, изображенного на рис. 2, *б* при различной степени сшивания полимера (схема)

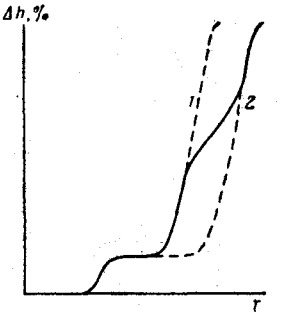

Рис. 4. Термомеханическая кривая при постоянном нагружении в случае «дополимеризации» (схема):

1 — кривая полимера с малым мол. весом;
2 — с большим мол. весом

газообразных продуктов, сопровождаемые вспучиванием полимера, образованием твердых продуктов типа пека и даже угля. Естественно, что каждый из этих процессов будет по-своему влиять на термомеханическую кривую при постоянном нагружении. Притом влияют они не только через изменение механических характеристик материала, как в методе эпизодического приложения нагрузки, но и вследствие непосредственного изменения размеров, т. е. объемных характеристик образца.

Дилатометрические эффекты могут наблюдаться также в результате разнообразных физических процессов. Кроме перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, они могут быть обусловлены, например, плавлением кристаллической фазы полимера.

Линейное расширение образца при нагревании для большинства полимеров сравнительно невелико и вряд ли может оказать серьезное влияние на ход кривой. Значительно большее значение имеют изменения размеров (усадка или вспучивание), связанные с особенностями структуры полимера, методами формования образца и т. д. Своеобразные дилатометрические эффекты наблюдаются при исследовании порошковых материалов в виде брикетов, когда повышение температуры может привести к их горячему прессованию под действием приложенного усилия.

Все эти процессы так или иначе сказываются на термомеханической кривой при постоянном нагружении, которая может служить целям исследования разнообразных изменений, происходящих в полимере при его нагревании. По нашему мнению, кривые, снятые при постоянно приложенной нагрузке, содержат больше информации, нежели термоме-

ханические кривые, снятые при эпизодическом наложении груза. Правда, расшифровка их в ряде случаев может быть затруднительна, поскольку различного рода эффекты вызывают однотипные изменения хода кривой и нередко накладываются друг на друга.

Не вызывает, однако, сомнения, что в каждом конкретном случае могут быть найдены пути для интерпретации термомеханических кривых. Такими путями могут оказаться: а) изменение величины нагрузки, б) изменение скорости нагрева, в) изменение газовой среды, г) остановка опыта на определенном этапе и повторение его по охлаждении образца, д) сопоставление с другими, независимыми методами исследования полимеров и т. д. Здесь наблюдается большое сходство с методикой термического анализа (термографией). Известно, насколько широкое и всестороннее применение получил этот метод в последние десятилетия [13]. Между тем, термографические кривые реагируют на такие различные процессы, как плавление и кипение, термическая диссоциация, разнообразные химические реакции, изменения теплоемкости и теплопроводности. Термографические кривые нередко бывают очень сложны, зависят от условий проведения записи, и расшифровка их вызывает существенные трудности, однако в руках опытных исследователей они являются весьма ценным методом исследования превращений различных веществ.

Нам кажется, что весьма большие возможности заложены и в рассмотренном методе изучения полимеров.

Продолжая аналогию с термическим анализом, укажем, что развитие этого последнего метода стало практически возможным лишь после разработки методов автоматической непрерывной регистрации кривых нагревания (методы Ле-Шателье, Н. С. Курнакова, Саладена и др.). Точно также можно полагать, что развитию метода термомеханических кривых с использованием постоянной нагрузки (как пенетрационных, так и путем растяжения образцов) должно способствовать появление приборов, в которых кривая будет регистрироваться непрерывно и автоматически [14, 15]. Эта кривая объективно отображает разнообразные изменения, происходящие в полимере при его нагревании.

Выводы

1. Указано на принципиальные различия методов построения термомеханических кривых полимеров при периодическом приложении нагрузки (по Каргину) и при непрерывном ее приложении.

В то время как первый из методов характеризует деформируемость образца под действием внешнего усилия, второй указывает на достигнутую степень деформации, притом под действием как внешнего усилия, так и внутренних процессов, происходящих в полимере.

2. Показаны преимущества и ограничения метода непрерывного приложения нагрузки при вдавливании пуансона в образец. Рассмотрены различные факторы, влияющие на ход получаемых кривых и указаны возможные пути их интерпретации.

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

Поступила в редакцию
17 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, М. Н. Штединг, Химич. пром-сть, 1955, 74.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
3. Е. И. Регирер, М. С. Калантарова, Коллоидн. ж., 17, 438, 1955.
4. Е. И. Регирер, М. С. Калантарова, Коллоидн. ж., 19, 752, 1957.
5. Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
6. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, 29, 514, 1959.

7. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
8. Ю. М. Малинский, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 18, 372, 1956.
9. Б. Л. Цетлин, Г. К. Сибирская, В сб.: Действие ионизирующих излучений на неорганич. и органич. системы, АН СССР, 1958, стр. 344.
10. Б. Л. Цетлин, Л. П. Янова, Г. К. Сибирская, В. М. Корбут, Там же, стр. 354.
11. Б. Л. Цетлин, Н. Г. Зайцева, В. М. Корбут, В. А. Каргин, Там же, стр. 362.
12. А. А. Тагер, А. П. Бочкарева, Н. М. Дворецкая, Высокомолек. соед., 1, 511, 1959.
13. Л. Г. Берг, Труды I Совещания по термографии АН СССР, 1955, стр. 7.
14. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 26, 100, 1960.
15. Б. Я. Тейтельбаум, Передовой научно-технич. и произв. опыт, Изд. ЦИТЭИН, М., 1961, 4/2.
16. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 773, 1960.

THERMOMECHANICAL CURVES OF POLYMERS UNDER CONSTANT LOAD

B. Ya. Teitelbaum

Summary

The method of recording thermomechanical curves under continuous load is fundamentally different from Kargin's dynamometric scales method, in which the load is applied only for a short time before each recording of the deformation. The method based on continuous recording of the movement of a plunger pressed into the polymer specimen by a constant load and on uniform elevation of temperature shows not only the mechanical deformation caused by the external force but also the various dilatometric effects due to physical and chemical processes taking place during the heating of the polymer. Thermomechanical curves under constant load obtained on automatically recording instruments are characterized by a high degree of reproducibility and may serve as characteristics of the polymers and as indicators of their chemical conversions.