

УДК 678.01:53

О ВЯЗКО-ТЕКУЧЕМ СОСТОЯНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ  
ТЕКУЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ

(О некоторых результатах термомеханических исследований  
Е. В. Кувшинского с сотр.)

*Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин*

За последние годы Е. В. Кувшинский с сотр. опубликовали ряд статей, посвященных термомеханическим исследованиям полимеров. В некоторых из этих статей [1, 2], наряду с интересными фактическими данными делаются весьма странные выводы об отсутствии текучести полизобутилена, полистирола и полиметилметакрилата при термомеханическом исследовании и о бесполезности выделения вязко-текущего состояния и определения температуры текучести полимеров. Чувствуя, по-видимому, слабость своей аргументации, авторы этих статей одновременно указывают, что их результаты «не опровергают полезности использования данных термомеханического изучения для технологических целей, в том числе и установления области температур переработки полимерных продуктов» (см. [1], стр. 1704).

Нам представляется, что занятая Е. В. Кувшинским с сотр. позиция отрицания существования вязко-текущего состояния полимеров и характеризующей его температуры текучести находится в остром противоречии с современными представлениями о механических свойствах и структуре полимеров и ничего не добавляет к нашим знаниям свойств полимеров. Более того, эта позиция является вредной, так как она, не способствуя выяснению сложных явлений, имеющих место при течении полимеров, приводит к путанице.

Наиболее ярким примером ошибок, к которым приводит позиция Е. В. Кувшинского с сотр., является полученный ими неожиданный результат, что полизобутилен при термомеханическом исследовании не способен к течению [2]. Между тем, всякому исследователю, имевшему дело с полизобутиленом любого молекулярного веса, отлично известно, что именно заметная истинная текучесть полизобутилена, проявляющаяся даже при обычных температурах под действием собственного веса, является одним из серьезных неудобств при различных применениях этого материала. Также легко обнаруживается текучесть полизобутилена и при термомеханическом исследовании, если оно поставлено методически правильно.

Однако странное утверждение Е. В. Кувшинского с сотр. основывается на ряде их термомеханических исследований, в которых было показано, что второй подъем термомеханической кривой связан с полностью обратимыми высокоэластическими деформациями. Прежде всего следует заметить, что эти результаты не вносят чего-либо нового. Уже давно известно, что развитие текучести полимеров неразрывно связано с одновременным развитием высокоэластической деформации. В случае растяжения (термомеханические исследования проводились Е. В. Кувшинским с сотр. главным образом при деформации одноосного растяжения) обратимая

часть удлинения в области вязко-текущего состояния очень часто доходит до 70—90 % от полной величины удлинения [3, 4]. Поэтому второй резкий подъем термомеханической кривой даже в случае текучести всегда обусловлен одновременным развитием как необратимых, так и обратимых деформаций.

Кроме того, хорошо известно, что очень небольшая степень структурирования линейного полимера (в том числе и полизобутилена, в больших молекулах которого всегда может быть небольшое число реакционно-способных включений), практически неощущимая методами химического анализа, легко приводит к полной потере растворимости и текучести полимера, формально считающегося линейным.

Аналогично, развитие кристаллизации в процессе растяжения может также привести к потере текучести линейного полимера.

Можно предположить, что исходный высокомолекулярный технический полизобутен, использованный Е. В. Кувшинским с сотр. в их термомеханических исследованиях методом сжатия, который после просверливания в нем с помощью сверла сквозного отверстия устойчиво сохранял форму этого отверстия даже при прогреве, был слегка структурированным, что и привело авторов работы [2] к неправильному выводу о неспособности полизобутилена к течению в условиях термомеханического исследования.

Подчеркнем, что как в первых термомеханических исследованиях [5], так и в более поздних многочисленных термомеханических исследованиях, выполненных в разных институтах, всегда оказывалось, что полизобутен и другие линейные полимеры (даже очень высокого молекулярного веса) заметно растекаются при снятии термомеханической кривой в режиме одноосного сжатия, если исходный технический образец был лишен пространственного структурирования непродолжительным предварительным вальцеванием. Вопреки мнению Е. В. Кувшинского с сотр., для обнаружения текучести полизобутилена термомеханическим методом нет необходимостиходить до температур, при которых начинается деструкция полимера. Таким образом, вывод Е. В. Кувшинского с сотр. об отсутствии текучести линейного полизобутилена при термомеханическом исследовании следует считать ошибочным.

Вообще заметим, что второй резкий подъем термомеханической кривой далеко не всегда означает появление текучести. Утверждение, что второй подъем термомеханической кривой означает появление текучести, было высказано нами лишь для случая идеального линейного аморфного полимера, не способного к химическим реакциям.

Давно известно, что термический распад полимера, происходящий ниже температуры текучести, также приводит к резкому подъему термомеханической кривой.

Кроме того, хорошо известно [4, 6], что линейный аморфный полимер, способный к химическим реакциям структурирования при высоких температурах (например, поливинилхлорид), дает на термомеханической кривой второй подъем, обусловленный текучестью, однако развивающаяся при этом деформация может оказаться полностью обратимой вследствие реакций структурирования. При введении в такой полимер стабилизаторов, предотвращающих развитие структурирования, второй подъем на термомеханической кривой всегда оказывается связанным с появлением текучести.

Из всего изложенного нам представляется совершенно очевидной беспрецедентность дискуссии по вопросу о том, текут ли полизобутилен и другие линейные полимеры при термомеханическом исследовании. Линейные аморфные полимеры при достаточно высокой температуре всегда развивают необратимые деформации, если на них действуют силы и при этом не протекают какие-либо процессы, препятствующие перемещениям цепных молекул или образованных из них более сложных эле-

ментов надмолекулярных структур (к числу таких процессов относятся, например, химические реакции структурирования, кристаллизация).

Причиной теоретической ошибки Е. В. Кувшинского с сотр. является неправильная оценка смысла второго подъема на термомеханической кривой. По мнению этих авторов, такой подъем может быть обусловлен только необратимыми деформациями. Поэтому, обнаружив в своих опытах обратимость деформации в этих условиях, они сделали неправильный вывод об отсутствии текучести линейных аморфных полимеров при термомеханическом исследовании и дошли до абсурдного утверждения о нецелесообразности выделения вязко-текущего состояния и о необходимости отказа от понятия о температуре текучести.

Между тем, на основании накопившихся за ряд лет данных о применении термомеханического метода исследования полимеров можно с полной уверенностью сделать вывод о научной и технической плодотворности представлений о трех физических состояниях линейных аморфных полимеров и о переходе из высокоэластического состояния в вязко-текущее. Как следует из обширного эксперимента и теоретических соображений \*, этот переход реализуется в сравнительно узком температурном интервале подобно переходу из стеклообразного состояния в высокоэластическое, и поэтому имеет такие же основания для выделения его на температурной шкале с помощью введения понятия о температуре текучести.

Имеющийся опыт ясно показывает, в противоречие с утверждениями Е. В. Кувшинского с сотр., что термомеханическая кривая позволяет в совокупности с другими методами исследования механических свойств полимеров получить четкие данные о развитии текучести, о развитии обратимых деформаций в процессе течения, о развитии структурирования и деструкции в процессе течения и о многих других физических и химических превращениях, происходящих в полимерах как в отсутствие текучести, так и в процессе течения.

Кстати заметим, что даже в случае слегка структурированного полимера, не способного к течению при воздействии малых напряжений, наличие второго подъема на термомеханической кривой, обусловленного развитием больших обратимых деформаций, свидетельствует о потенциальной способности подобного полимера к течению при воздействии практически важных больших напряжений, разрушающих редкую сетку. Следовательно, второй переход рассматриваемого типа всегда оценивает способность полимера к переработке и потому имеет принципиальное значение.

Рассмотренные работы Е. В. Кувшинского с сотр. отчетливо показывают опасность и вредность формального подхода к исследованию механических свойств полимеров, без учета реальных химических и физических явлений, всегда имеющих место в полимерных материалах.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VIII 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 3, 1698, 1961.
2. Б. А. Фоменко, В. П. Володин, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 5, 1393, 1963.
3. В. А. Каггин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 551, 1949.
4. Т. И. Соголова, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, М., 1963.

\* Неизбежность возникновения относительно резкого перехода полимера в вязко-текущее состояние в узком температурном интервале была ясно показана теоретически с помощью расчета модели линейного полимерного тела еще в 1947 году [7, 8, 9], а также значительно позднее в почти полностью аналогичных работах ряда зарубежных исследователей (см., например, [10]).

5. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
6. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, **108**, 662, 1956.
7. Г. Л. Слонимский, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, М., 1947.
8. В. А. Каargin, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, **62**, 239, 1948.
9. В. А. Каargin, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, **23**, 563, 1949.
10. A. V. Tobolsky, Properties and Structure of Polymers, J. Wiley & Sons, N. Y., 1960.

---

## THE VISCOUS FLOW STATE AND THE FLOW TEMPERATURE OF POLYMERS

(ON SOME RESULTS OF THE THERMODYNAMIC STUDIES OF E. V. KUVSHINSKII AND COLLABORATORS)

*T. I. Sogolova, G. L. Slonimskii, V. A. Kargin*

### S u m m a r y

The papers by E. V. Kuvshinskii et al, devoted to the thermomechanical investigation of polyisobutylene and other linear amorphous polymers have been critically reviewed. The physical meaning of the second rise in the thermomechanical curve has been discussed and the fundamental importance of the concepts of viscous flow and flow temperature for linear amorphous polymers has been stressed. Attention has been drawn to the harm and danger of a formal approach to the mechanical properties of polymers.