

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1963

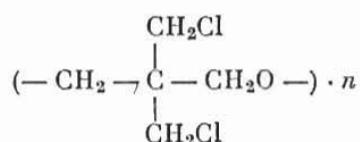
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ

II. ПОЛИМЕР 3, 3-бис-(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСАЦИКЛОБУТАНА

И. А. Майгельдинов, К. И. Цюр

В предыдущем сообщении [1] на примере полиэтилена было показано, что метод термомеханических кривых Каргина [2], успешно используемый для изучения свойств и строения аморфных полимеров, может быть распространен и на кристаллические полимеры. Он позволяет получить общую характеристику кристаллических полимеров и установить их температуры переходов, изучить структурные изменения в них и т. д.

В данной статье приводятся результаты исследований термомеханических свойств нового термопластика — пентапласта, представляющего собою полимер-3,3-бис-(хлорметил)оксациклоутана



Образцы и методика испытаний

Исследование проводили на образцах, полученных в лабораторных условиях в НИИПП. Образцы для испытаний приготавливали методом прессования. Закалку полимера проводили на пластинках размером $15 \times 15 \times 3$ мм. Для этого пластиинки нагревали в течение 10 мин. при 220° и затем погружали в смесь спирта с твердой углекислотой.

Температурную зависимость модуля упругости в интервале от -196 до $+140^\circ$ определяли на модульном приборе НИИПП при статическом изгибе на образцах размером $120 \times 15 \times 5$ мм. При более высоких температурах (180°) эту зависимость определяли методом вдавливания шарика на приборе конструкции Журкова. Диаметр шарика 6 мм, нагрузка 1 кг, отсчет деформации через 20 сек. после приложения нагрузки, скорость повышения температуры 3° в 5 мин. Модуль упругости вычисляли по формуле Герца.

Теплостойкость кристаллических образцов оценивалась температурой T_{32} , при которой $E = 32$ кГ/см 2 , а теплостойкость аморфных образцов — температурой T_{100} , при которой $E = 100$ кГ/см 2 .

Вязкость определяли при 20° в вискозиметре Оствальда для 0,5%-ного раствора полимера в циклогексаноне. Температуру текучести определяли по методике НИИПП [3].

Скорость кристаллизации оценивали по скорости увеличения модуля упругости. Кристаллизацию проводили при температурах от 15 до 80° с интервалом в 5—10° путем погружения закаленных образцов в сосуд Дюара, заполненный водой заданной температуры. Через определенные промежутки времени образцы вынимали из кристаллизационной ванны и, быстро охладив их в смеси спирта с твердой углекислотой, погружали на 5 мин. в воду с температурой 20° и после этого определяли модуль упругости при 20° . Измерение модуля упругости проводили на шариковом твердомере типа Шеппера при тех же условиях, что и на приборе Журкова.

Результаты опытов и их обсуждение

Термомеханические свойства. На рис. 1 представлена температурная зависимость модуля упругости при изгибе. Кривая $\lg E = f(t)$ в отличие от кривой для полиэтилена [1] имеет не два, а три ясно выраженных перегиба. Первый перегиб связан с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Температуру перегиба мы принимаем за температуру стеклования. Она лежит около -5° . Ниже T_c модуль упругости пентапласта возрастает с понижением температуры, как и у других аморфных и кристаллических полимеров, в соответствии со следующей зависимостью:

$$E = a + bt. \quad (1)$$

Значения коэффициентов a и b соответственно равны $45\ 000 \text{ кГ/см}^2$ и -110 кГ/см^2 . Выше T_c с ростом температуры E падает от высоких значений, соответствующих стеклообразному состоянию (в данном случае от $50\ 000 \text{ кГ/см}^2$), до малых значений, в несколько десятков кГ/см^2 , на протяжении $170-180^\circ$. Это свидетельствует о кристаллической структуре данного полимера [1]. Но для пентапласта падение модуля происходит по более сложной кривой, чем для полиэтилена. Вначале, непосредственно за T_c , наблюдается резкое падение модуля, характерное для аморфных полимеров. Однако E резко падает лишь до нескольких тысяч кГ/см^2 (а не до нескольких кГ/см^2 , как у полностью аморфных полимеров), после чего падение замедляется (второй перегиб кривой) и дальше кривая идет с небольшим наклоном к оси температур, характерным для кристаллических полимеров. Таким образом, пентапласт выше T_c явно проявляет свойства как кристаллических, так и аморфных полимеров. Это указывает на то, что пентапласт является кристаллическим полимером с большой дефектностью кристаллических структур. Критерием количества дефектов в кристаллах полимера может служить высота падения $\lg E$ между первым и вторым перегибами кривой. Чем больше эта высота, тем большая дефектность кристаллов, т. е. тем больше, как это принято считать, аморфной части содержит полимер. На кривой для полиэтилена, который, как известно, содержит от 15 до 50% продукта, не вошедшего в состав кристаллических образований, второй перегиб практически не заметен, он сливаются с первым.

На значительное количество аморфных частей в пентапласте указывает и небольшая разница в плотностях аморфизованных и нормально отпрессованных образцов (1,386 и 1,410). Согласно вычислениям Сандифорда [4], основанным на рентгенографических данных, плотность кристаллов пентона должна быть равна $1,47 \pm 0,01$. Пользуясь этими данными, Сандифорд оценивает степень кристалличности пентона при 20° в $28 \pm 6\%$.

Третий перегиб кривой $\lg E = f(t)$ связан с полным плавлением кристаллов. Между вторым и третьим перегибами модуль упругости пентапласта меняется с температурой значительно меньше, чем у полиэтилена.

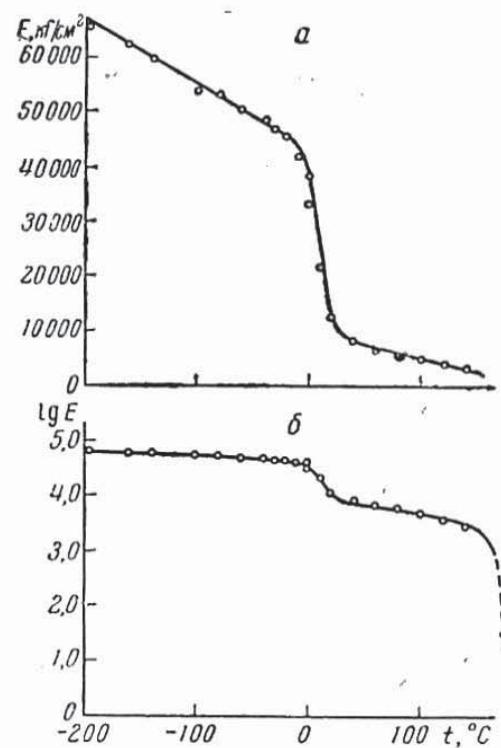


Рис. 1. Зависимость модуля упругости (а) и логарифма модуля упругости (б) от температуры

На значительное количество аморфных частей в пентапласте указывает и небольшая разница в плотностях аморфизованных и нормально отпрессованных образцов (1,386 и 1,410). Согласно вычислениям Сандифорда [4], основанным на рентгенографических данных, плотность кристаллов пентона должна быть равна $1,47 \pm 0,01$. Пользуясь этими данными, Сандифорд оценивает степень кристалличности пентона при 20° в $28 \pm 6\%$.

Третий перегиб кривой $\lg E = f(t)$ связан с полным плавлением кристаллов. Между вторым и третьим перегибами модуль упругости пентапласта меняется с температурой значительно меньше, чем у полиэтилена.

Это свидетельствует о том, что в этом интервале температур глубина кристаллизации пентапласта изменяется с температурой значительно меньше, чем у полиэтилена.

На рис. 2 представлены температурные зависимости деформации (глубины погружения шарика) для нормальных и аморфизованных образцов. Термостойкость нормально отпрессованных образцов $T_{32} = 174^\circ$, в то время как термостойкость аморфизованных образцов $T_{100} = 8^\circ$. Кривая для аморфизованных образцов имеет около 30° высокий максимум. Наличие максимума связано с кристаллизацией образца во время его испытания. Такие кривые с максимумом впервые были получены и объяснены Каргинским, Кабановым и Марченко [5] при исследовании термомеханических свойств аморфизованного изотактического полистирола.

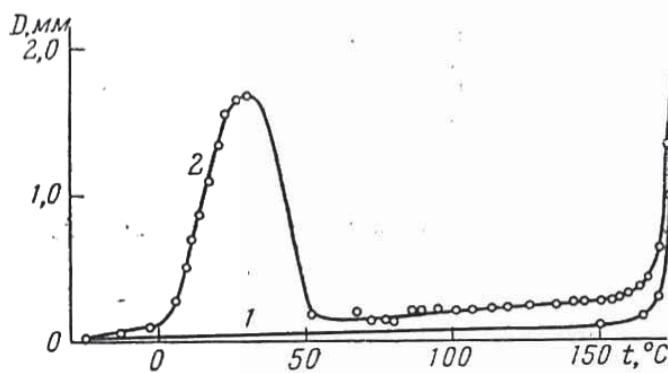


Рис. 2

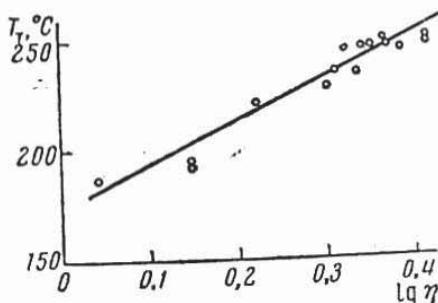


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость деформации от температуры:

1 — нормально отпрессованный образец; 2 — аморфизованный образец

Рис. 3. Зависимость температуры текучести от приведенной вязкости

На рис. 3 показана зависимость температуры текучести от логарифма приведенной вязкости полимера. Эта зависимость может быть более или менее удовлетворительно выражена формулой

$$T_t = 173 + 202 \lg \eta. \quad (2)$$

Температура текучести представляет практический интерес для установления температурных условий переработки.

Скорость кристаллизации. Пентапласт легко может быть получен в закаленном, аморфизованном состоянии. Закаленные образцы обладают свойствами аморфных полимеров и тем самым существенно отличаются от кристаллических образцов. Для рационального выбора условий переработки, обеспечивающих определенную жесткость и термостойкость изделия и гарантирующих полимер от дальнейшей кристаллизации во время эксплуатации, представляют практический интерес данные о кинетике кристаллизации. Скорость кристаллизации определяли по скорости увеличения модуля упругости образца за время его пребывания в кристаллизационной ванне. В табл. 1 в качестве примера показаны результаты, полученные при 15° и 60° .

В результате кристаллизации модуль упругости возрастает с 18 до 9000 кГ/см^2 , т. е. в несколько сотен раз. При 15° для полной кристаллизации требуется около 170 час., в то время как при 60° весь процесс заканчивается за 10—30 мин. Зависимость $\lg E$ от $\lg t$ передается S-образными кривыми, показанными на рис. 4. Эти кривые достаточно хорошо выражаются формулами вида:

$$E = E_1 / \left[1 + \frac{(E_1 - E_0)}{E_0} \cdot e^{-c\tau} \right], \quad (3)$$

где E — модуль упругости при 20° , kG/cm^2 ; E_1 — верхнее предельное значение модуля упругости при 20° , соответствующее максимально за- кристаллизованному образцу и равное 9000 kG/cm^2 ; E_0 — нижнее предельное значение модуля упругости при 20° , соответствующее полностью

Таблица 1
Зависимость модуля упругости при 20° от продолжительности пребывания образцов в кристаллизационной ванне

Температура кристаллизационной ванны			
15°		60°	
время τ , мин.	E_{20} , kG/cm^2	время τ , мин.	E_{20} , kG/cm^2
0	18	0	18
300	24	0,25	33
1500	54	0,50	36
1740	140	1,0	52
2790	1070	2,0	98
3000	1970	3,0	1070
3120	3040	5,0	5600
4200	7080	10,0	7700
10080	8800	30,0	8800
—	—	60,0	8800

аморфному образцу и равное 18 kG/cm^2 ; c — константа, характеризующая скорость кристаллизации при данной температуре; τ — время пребывания образца в кристаллизационной ванне, в мин.

Зависимость константы c от температуры приводится в табл. 2. Эта зависимость вполне удовлетворительно может быть представлена формулой:

$$c = 126 \cdot 10^{-9} (t - 5)^{4,03}. \quad (4)$$

Скорость кристаллизации иногда практически удобно

характеризовать не только константой c , но и временем τ , в течение которого модуль возрастет с $18-20 \text{ kG/cm}^2$ до какой-либо заданной величины, например до 2000 kG/cm^2 . Зависимость этого времени τ от температуры (рис. 5) в пределах исследованных температур передается формулой:

$$\lg \lg \tau = 0,80 - 0,0167 t. \quad (5)$$

В сводной табл. 3 приведены основные свойства кристаллических и аморфных образцов.

Аморфизованные образцы при температурах 0° и ниже могут существовать в аморфном состоянии практически бесконечно долго. При температурах выше $15-20^\circ$ скорость кристаллизации становится заметной и быстро возрастает с температурой (пропорционально четвертой степени температуры). Принятый нами метод не позволяет определить скорость кристаллизации при температурах выше 80° , так как при этих температурах она становится соизмеримой со скоростями нагревания и охлаждения образца. Малая скорость кристаллизации при температурах $15-25^\circ$ позволяет легко и удобно экспериментировать с аморфизованным пентапластом в комнатных условиях. Эта особенность полимера может представить и практический интерес.

Таблица 2
Значения константы c для разных температур

$t, {}^\circ\text{C}$	$c, \text{мин.}^{-1}$	$t, {}^\circ\text{C}$	$c, \text{мин.}^{-1}$
15	0,0012	45	0,3580
20	0,0055	50	0,5500
25	0,0195	60	1,1300
30	0,0520	80	4,7000
40	0,2180		

Таблица 3

Основные физико-механические свойства кристаллического
и аморфизованного пентапласта

Свойства	Пентапласт	
	аморфизованный	кристаллический
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1,386	1,410
Модуль упругости, $\text{kG}/\text{см}^2$	18—20	9000—12000
Теплостойкость по НИИПП, $^{\circ}\text{C}$	8	174
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	—5	—5
Температурная зависимость E ниже T_c , $\text{kG}/\text{см}^2$	—	$E = 45000 - 110 t$
Температура текучести в зависимости от вязкости, $^{\circ}\text{C}$	$T_T = 173 + 202 \lg \eta$	—
Зависимость E от времени пребывания образцов в кристаллизационной ванне, $E — \text{kG}/\text{см}^2$, $\tau — \text{мин.}$	$E = \frac{9000}{1 + \frac{9000 - 18}{18} \cdot e^{-c\tau}}$	—
Зависимость константы c от температуры, мин. $^{-1}$	$c = 126 \cdot 10^{-9} (t - 5)^{4,03}$	—
Зависимость от температуры времени τ , за которое E возрастает в 100 раз (с 20 до 2000 $\text{kG}/\text{см}^2$), $\tau — \text{мин.}$, $t — ^{\circ}\text{C}$	$\lg \lg \tau = 0,8 - 0,0167 t$	—

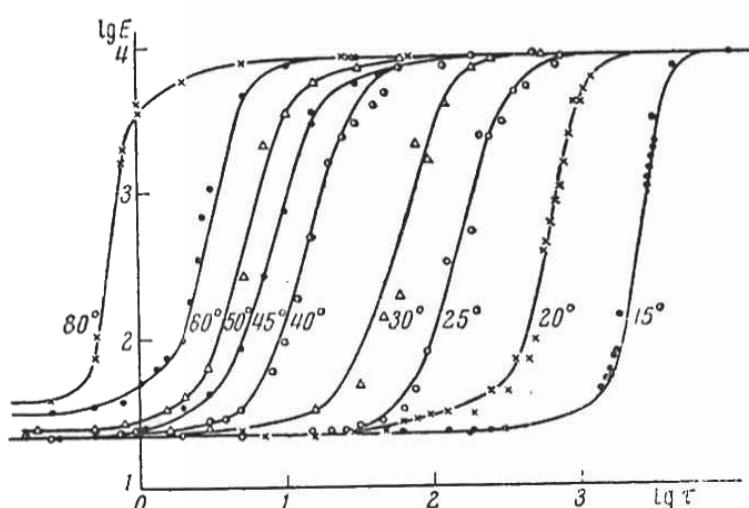
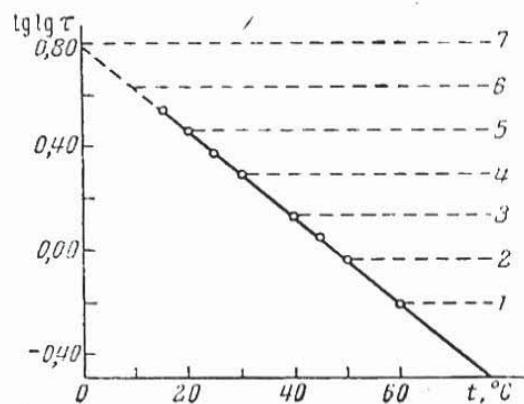


Рис. 4. Зависимость модуля упругости E от времени τ пребывания образцов в кристаллизационной ванне при разных температурах (E , $\text{kG}/\text{см}^2$; τ , в мин.)

Рис. 5. Зависимость времени τ , за которое модуль упругости возрастает с 18—20 до 2000 $\text{kG}/\text{см}^2$, от температуры (τ , мин.):

1—4 мин.; 2—8 мин.; 3—23 мин.; 4—1,5 час.;
5—13 час.; 6—15 дней; 7—5 лет



Выводы

1. Анализ термомеханических кривых пентапласта показывает, что:
а) нормально отпрессованные образцы имеют кристаллическую структуру, хотя последняя и обладает большой дефектностью, которую считают обычно аморфной частью продукта; б) установлена температура стеклования полимера, соответствующая примерно -5° ; в) температурная зависимость модуля упругости ниже T_g передается формулой: $E = 45\,000 - 110t$; г) теплостойкость по НИИПП и модуль упругости аморфизованных образцов равны 8° и $18-20 \text{ кГ/см}^2$, в то время как для кристаллических образцов они равны 174° и 9000 кГ/см^2 ; д) термомеханическая кривая аморфизованных образцов имеет около 30° высокий максимум, вызванный кристаллизацией образца во время его испытания; е) температура текучести связана с приведенной вязкостью полимера соотношением: $T_f = 173 + 202 \lg \eta$.

2. Зависимость модуля упругости аморфизованных образцов от времени их пребывания в кристаллизационной ванне передается формулой

$$E = 9000 / \left[1 + \frac{9000 - 18}{18} \cdot e^{-c\tau} \right].$$

Зависимость константы c , характеризующей скорость кристаллизации, от температуры выражается формулой: $c = 126 \cdot 10^{-9} (t - 5)^{4.03}$.

Государственный научно-исследовательский
институт полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
26 VIII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Майгельдинов, К. И. Цюр, Высокомолек. соед., 5, 243, 1963.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. Московского университета, 1960.
3. И. А. Майгельдинов, А. В. Григорьева, К. И. Цюр, Пластические массы, № 3, 7, 1961.
4. D. Y. H. Sandiford, J. Appl. Chem., 8, 188, 1958.
5. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.

THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF CRYSTALLINE POLYMERS. II. POLY-3,3-bis-(CHLOROMETHYL)OXACYCLOBUTANE

I. A. Maigeldinov, K. I. Tsyur

Summary

The thermomechanical properties of pentoplast have been determined over the temperature range from -196 to 250° . It has been found that the crystalline structure of pentoplast is defective to a considerable degree, i. e. it contains a comparatively large amount of amorphous substance. The glass transition point T_g is -5° . The temperature dependence of the elasticity modulus is given by the formula $E = 45\,000 - 110t$. The thermal stability and elasticity modulus of amorphized specimens are respectively equal to 8° and $18-20 \text{ kg/cm}^2$, whereas for the crystalline specimens they equal 174° and $9000-12000 \text{ kg/cm}^2$. The flow temperature T_f as function of the reduced viscosity of the polymer is given by the formula $T_f = 173 + 202 \lg \eta$. In order to estimate the crystallization rate the dependence of the elasticity modulus of amorphous specimens upon the time τ of their stay in the crystallization bath has been determined within the temperature limits 15 to 80° . The dependence has been found to obey the following equation:

$$E = E_1 / \left(1 + \frac{E_1 - E_0}{E} \cdot e^{-c\tau} \right)$$

where E_1 and E_0 are correspondingly equal to 9000 kg/cm^2 and 18 kg/cm^2 . The dependence upon the temperature of the constant c , characterizing the crystallization rate is given by the formula: $c = 126 \cdot 10^{-9} (t - 5)^{4.03}$.