

УДК 678.01:53

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕМПЕРАТУР ПЕРЕХОДОВ
ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ
ТЕРМОМЕХАНИКИ**

Л. П. Крапивина, С. А. Аржаков, И. Н. Разинская

В практике изучения полимеров широко используется термомеханический метод, предложенный Каргиным и Соголовой [1]. Для снятия термомеханических кривых этим методом обычно используют монолитные образцы, полученные из блока полимера или спрессованные из порошка.

Ранее нами было показано [2], что физико-химические процессы, протекающие при прессовании образцов из порошка полимера, могут существенно изменить температуры переходов, определяемые термомеханическим методом.

В настоящее время синтезируется много полимеров в виде порошков. Поэтому появилась необходимость определения температур переходов непосредственно на порошках без превращения их в монолит. Однако использование для этих целей того же прибора, что и для монолитных образцов, приводит к ошибкам [3, 4]. Температуры переходов при этом могут быть определены лишь ориентировочно [5]. Введение предварительного отжига уплотненного порошка [6] позволяет с большей точностью определить температуру стеклования (T_c), но при этом значительно искажается температура течения (T_t) полимера. Кроме того, чувствительность метода оказывается недостаточной для определения T_c кристаллических полимеров. Следовательно, использование уплотненных порошкообразных образцов на приборе для изучения термомеханических свойств монолитных образцов не является решением вопроса.

В работе [7] предложен новый метод изучения температур переходов полимеров по деформации порошкообразных образцов, так называемый метод порошковой термомеханики. Высокая чувствительность этого метода позволяет определять температуры переходов не только аморфных, но и кристаллических полимеров. Метод прост в исполнении, требует небольшого количества материала для исследования, дает хорошую воспроизводимость результатов.

В работе [7] параметры метода, а именно уплотняющие и рабочие нагрузки, а также температуры уплотнения подбирались эмпирически для каждого полимера.

Задача данной работы заключалась в разработке методов выбора этих параметров.

Экспериментальная часть

Нами исследовался ряд порошкообразных полимеров: полиметилметакрилат суспензионный (ПММА), поливинилхлорид промыщленной марки ПФ-4 (ПВХ), полистирол изотактический и атактический (ПС), сополимеры винилиденхлорида с винилхлоридом типа «саран» следующих составов 89:11 и 98:2 (СХВД-11 и СХВД-2

соответственно). Исследования проводили методом порошковой термомеханики, суть которой состоит в следующем. Навеску исследуемого порошка полимера 0,1 г загружают в цилиндрическую пресс-форму с внутренним диаметром 10 мм. Затем полимер зажимают между пuhanсонами некоторым давлением уплотнения и выдерживают при постоянной температуре уплотнения 15–20 мин, после чего уплотняющее давление уменьшают до определенного рабочего давления, которое поддерживается постоянным в течение всего эксперимента, а затем проводят нагревание полимера со скоростью 1 град/мин. Через определенные интервалы температур по индикатору с ценой деления 0,01 мм определяют деформацию и по этим данным строят термомеханическую кривую зависимости деформации (ϵ) от температуры (T) (ТМК). Общий вид термомеханической кривой, полученной этим методом, показан на рис. 1.

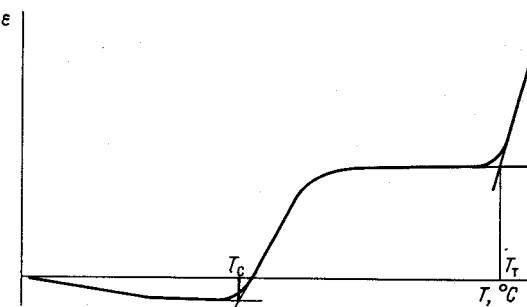


Рис. 1. Общий вид термомеханической кривой
Т_с—температура стеклования, Т_т—температура текучести

При нагревании уплотненного порошка происходят два противоположно направленных процессов: тепловое расширение порошка и сжатие его рабочей нагрузкой. Так как метод основан на деформируемости порошка, соотношение этих двух процессов играет решающую роль при выборе параметров метода.

Определение температуры стеклования этим методом основано на изменении величины деформации порошкообразной системы при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние за счет изменения модуля системы. Измерение же температуры текучести основано на продавливании полимера через капилляр верхнего пuhanсона при переходе его из высокоэластического в вязкотекущее состояние.

В уплотненном образце должны оставаться пустоты, или поры, без которых деформирование его в области перехода в высокоэластическое состояние не будет заметным. Однако при малых уплотняющих давлениях частицы в пресс-форме упакованы настолько рыхло, что под действием рабочего давления происходит их переупаковка. Наблюдаемая при этом деформация никак не связана с переходом полимера в высокоэластическое состояние.

Наоборот, при достаточно больших уплотняющих давлениях в процессе уплотнения успевает развиться вынужденно-эластическая деформация, за счет которой исчерпываются пустоты в образце. В этом случае температура стеклования практически не обнаруживается, так как в системе порошка не остается свободного пространства для деформирования. Происходит лишь тепловое расширение образца.

Область давлений, в которой система порошка имеет достаточное количество пор, относится к области упругого деформирования ее. Она может быть определена кривыми сжатия системы.

Выбор уплотняющего давления ($P_{упл}$). Кривая сжатия порошка представляет собой зависимость деформации его от давления. Навеску порошкообразного полимера в 0,25 г помещали между пuhanсонами цилиндрической пресс-формы внутреннего диаметра 8 мм. При изучении сжатия порошков пресс-форму помещали между плитами универсальной испытательной машины и нагружение производили со скоростью 0,1 мм/мин

* Автоматическая запись ТМК на приборе порошковой термомеханики разработана С. З. Зайнуллиным и Е. П. Комраковым.

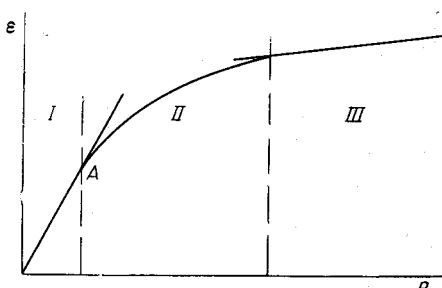


Рис. 2. Общий вид кривой сжатия порошкообразного полимера

при постоянной температуре образца в интервале давлений от 0 до $5000 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Деформация отмечалась по индикатору с ценой делений шкалы в $0,01 \text{ м.м.}$ Общий вид кривой сжатия изображен на рис. 2. Кривую условно можно разделить на 3 участка: 1) упругое сжатие системы порошка,

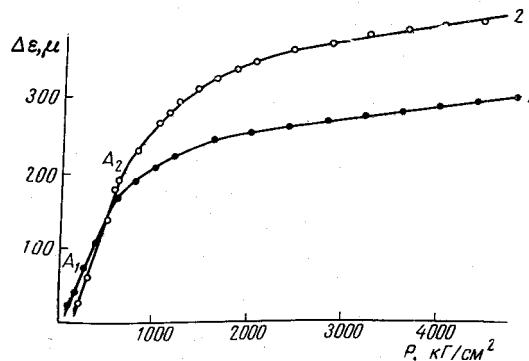


Рис. 3. Кривые сжатия порошков полимеров:
1 — ПВХ, 2 — ПММА

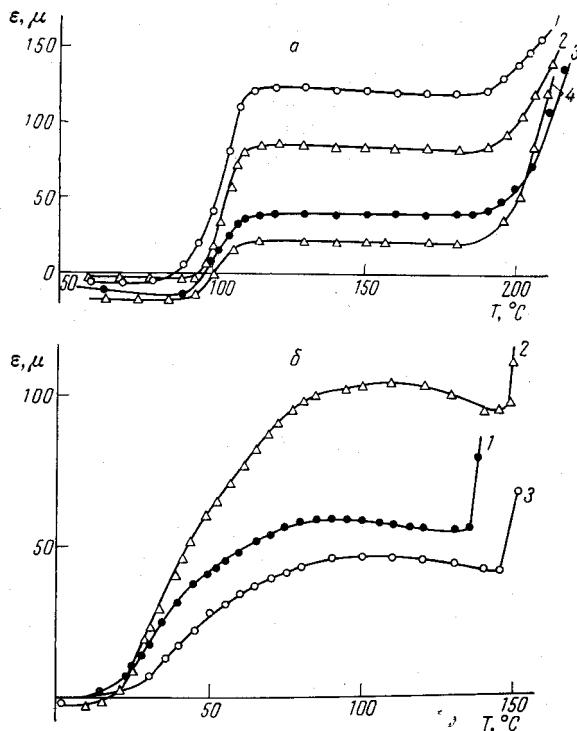


Рис. 4. Термомеханические кривые: а — ПММА,
б — СХВД:

а — при $P_{\text{упл.}}, \text{ кг}/\text{см}^2$: 1 — 250, 2 — 320, 3 — 300, 4 — 600;
б — при $P_{\text{упл.}}, \text{ кг}/\text{см}^2$: 1 — 190, 2 — 320, 3 — 380

2) вынужденно-эластическое деформирование порошка, 3) сжатие монолитного образца. Точка A есть предел упругого сжатия системы. Выше этой точки пористость системы приближается к нулю.

Для всех исследованных полимеров мы нашли пределы упругого сжатия образцов, т. е. нагрузки, выше которых не следует выбирать уплот-

няющие давления. Эти пределы следующие: для ПММА — 600, для ПС изотактического — 500, для ПС атактического — 600, для ПВХ — 500, для СХВД-11 — 380, СХВД-2 — 380 kG/cm^2 . Некоторые из кривых сжатия приведены на рис. 3.

Важно было выяснить, изменяются ли температуры стеклования (T_c) и течения (T_t) полимеров при варьировании уплотняющих нагрузок в пределах упругого сжатия порошка. С этой целью снимали ТМК для ПММА, ПС, ПВХ и СХВД-11 при различных уплотняющих давлениях ($P_{упл}$). На рис. 4 приведены некоторые из этих кривых.

В табл. 1 сведены результаты исследования зависимости температур переходов этих полимеров от уплотняющего давления. Для всех исследованных полимеров, кроме СХВД-11, температура уплотнения была комнатной, для СХВД-11 была выбрана температура -50° . Рабочее давление для ПММА, ПВХ и ПС было $40 \text{ kG}/\text{cm}^2$, для СХВД-11 это давление равнялось $102 \text{ kG}/\text{cm}^2$.

Таблица 1

Зависимость температур переходов полимеров от уплотняющего давления

Полимер	$P_{упл}$, kG/cm^2	T_c , $^\circ\text{C}$	T_t , $^\circ\text{C}$	Полимер	$P_{упл}$, kG/cm^2	T_c , $^\circ\text{C}$	T_t , $^\circ\text{C}$
ПММА	250	94	189	ПС _{изотакт}	320	97	220
	320	96	195		400	98	216
	400	93	198		600	97	217
	500	94	198		190	22	138
	600	93	198		320	20	152
ПВХ	320	82	198	СХВД-11	380	21	150
	400	83	197				
	500	82	196				

Из табл. 1 видно, что в пределах ошибки эксперимента температуры стеклования и течения не зависят от уплотняющего давления ($P_{упл}$), начиная с некоторого определенного давления (для рассмотренных полимеров — с $320 \text{ kG}/\text{cm}^2$) в пределах упругости на кривых сжатия. В этой области давлений, с одной стороны, пористость системы еще достаточно велика, с другой стороны, заметного смещения частиц порошка относительно друг друга не происходит.

Выбор рабочих давлений ($P_{раб}$). При выборе рабочих давлений мы руководствовались следующими соображениями. При малых рабочих нагрузках деформирование системы порошка при переходе в высокоэластическое состояние или вообще не наблюдается, или температура стеклования получается завышенной, так как в этом случае процесс теплового расширения уплотненного порошка превалирует над сжатием его рабочей нагрузкой или оба процесса уравновешены.

Большие рабочие нагрузки приводят к занижению полученных значений T_c , поскольку фиксируемое прибором деформирование образца связано не только с переходом его в высокоэластическое состояние, но и с развитием вынужденно-эластической деформации.

Для всех исследуемых полимеров мы снимали ТМК, варьируя в широких пределах рабочие нагрузки, при постоянных для каждого полимера уплотняющих давлениях и температурах уплотнения. Для ПММА $P_{упл} = 570 \text{ kG}/\text{cm}^2$, $t_{упл} = 20^\circ$; для ПС $P_{упл} = 380 \text{ kG}/\text{cm}^2$, $t_{упл} = 20^\circ$, для СХВД-11 и СХВД-2 $P_{упл} = 320 \text{ kG}/\text{cm}^2$, $t_{упл} = -50^\circ$, для ПВХ $P_{упл} = 400 \text{ kG}/\text{cm}^2$, $t_{упл} = 20^\circ$. Некоторые, определенные из этих кривых, зависимости T_c и T_t от рабочего давления представлены на рис. 5. Из рисунка видно, что для каждого исследованного полимера имеются пределы рабочих давлений, где T_c и T_t практически не зависят от рабочего давления. Выбор рабочих нагрузок должен ограничиваться горизонтальным участком рассмотренных кривых.

Как видно из приведенных кривых, увеличение содержания винилиденхлорида в сополимере его с винилхлоридом сдвигает горизонтальный участок кривой в сторону более высоких давлений. Это связано с увеличением содержания кристаллической фазы в сополимере по мере увеличения в нем винилиденхлорида [8]. Поскольку деформирование образца при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние осуществляется за счет аморфной его части, увеличение степени кристалличности повышает жесткость системы и требует больших рабочих давлений для выявления области стеклования.

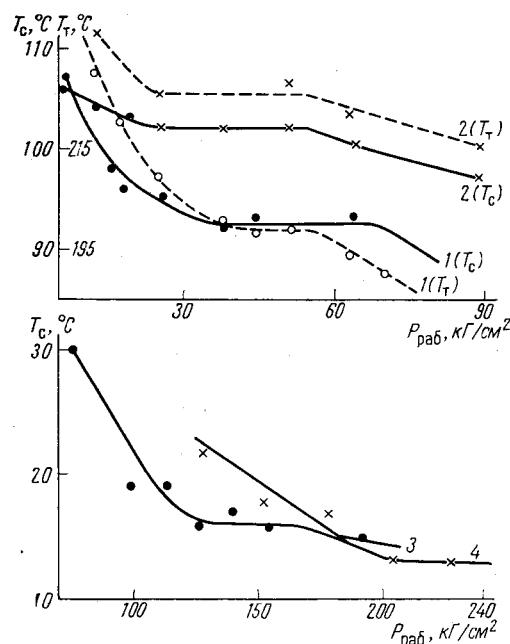


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости T_c и T_f от $P_{раб}$ для ПММА (1), ПС изотактического (2), СХВД-11 (3) и СХВД-2 (4)

Рис. 6. Зависимость T_c от $P_{раб}$ при разных $t_{упл}$ для: а — ПММА при $t_{упл} = 20^\circ$ (1) и 70° (2), б — ПС изотактического при $t_{упл} = 20^\circ$ (1) и 60° (2)

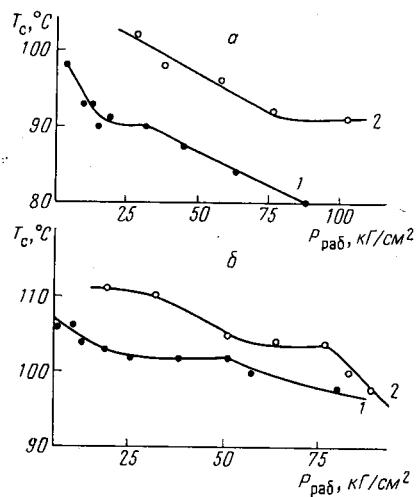


Рис. 6

Выбор температур уплотнения ($t_{упл}$). Температура предварительного уплотнения также является основным параметром данного метода, так как она существенно определяет величины $P_{упл}$ и $P_{раб}$. При увеличении

Таблица 2

Основные параметры метода порошковой термомеханики

Полимер	Область $P_{упл}$, кг/см ²	Область $P_{раб}$, кг/см ²	$t_{упл}$, °C
ПММА	320—600	25—70	20
ПВХ	200—500	25—50	20
ПС изотактический	320—500	10—55	20
ПС атактический	320—600	10—55	20
СХВД-11	200—380	102—200	-50
СХВД-2	200—380	200—260	-50

температуры уплотнения предел упругого сжатия системы на кривой сжатия (рис. 2, точка А) сдвигается в сторону меньших давлений, так как модуль упругости при этом понижается. Следовательно, область возможных уплотняющих давлений также понижается, так как $P_{упл}$ лежит в области упругого сжатия порошка; необходимо всегда выбирать $t_{упл}$

ниже предполагаемой T_c полимера, и чем ниже выбранная $t_{упл}$, тем в более широких пределах может изменяться область $P_{упл}$.

$t_{упл}$ изменяет область возможных рабочих давлений, что иллюстрируется рис. 6, где изображены зависимости T_c от рабочего давления при двух температурах уплотнения для ПММА и ПС изотактического. Как видно из кривых, область рабочих давлений, в которой температура стеклования не зависит от давления, сдвигается в сторону высоких давлений при увеличении температуры уплотнения, что связано с уменьшением пористости системы порошка с ростом температуры предварительного уплотнения.

В заключение мы свели в табл. 2 основные параметры метода порошковой термомеханики для всех исследованных полимеров.

Выходы

1. Показано, что при изучении температур переходов в полимерах методом порошковой термомеханики уплотняющее давление следует выбирать в области упругого сжатия системы порошка по кривой сжатия его.

2. При выборе рабочих давлений следует ограничиваться той областью $P_{раб}$, для которой температуры переходов не зависят от $P_{раб}$.

3. Показано, что температуры предварительного уплотнения должны выбираться всегда ниже предполагаемой T_c полимера и их увеличение изменяет области рабочих и уплотняющих давлений: рабочие давления сдвигаются в сторону высоких давлений, а уплотняющие — в область низких давлений.

Институт хлорорганических продуктов
и акрилатов, г. Дзержинск

Поступила в редакцию
14 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 551, 1949.
2. С. А. Аржаков, И. Н. Разинская, Пласт. массы, 1964, № 8, 51.
3. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианоз, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
4. Е. И. Регирер, М. С. Калантарова, Коллоидн. ж., **17**, 439, 1955.
5. Б. Я. Тейтельбаум, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 4, 1879, 1962.
6. Я. Н. Фоменко, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Высокомолек. соед., **6**, 421, 1964.
7. С. А. Аржаков, С. З. Зайнуллин, Б. П. Штаркман, Докл. АН СССР, **154**, 181, 1964.
8. K. Okuda, J. Polymer Sci., A2, 1749, 1964.

DETERMINATION OF TRANSITION TEMPERATURES OF POWDERED POLYMERS BY POWDER TERMOMECHANICAL METHOD

L. P. Krapivina, S. A. Arjhakov, T. N. Razinskaya

Summary

The powder thermomechanical method developed earlier is based on study of deformation of priorly packed polymer powder at constant stress at heating. It were studied the dependance of the transition temperatures (T_g and T_f) on the main parameters packing and working pressures, packing temperature (P_{pack} , P_{work} , t_{pack}) for the following polymers: polymethylmethacrylate, polyvinylchloride, isotactic and atactic polystyrene, vinylchloride-vinylidene chloride copolymer. The P_{pack} is to be chosen in the region of elastic compression of polymer, P_{work} on the horizontal part of the curve T_g versus P_{work} . Increase of t_{pack} is shown to shift the working region of P_{pack} into lower pressures and P_{work} into higher pressures. Thus t_{pack} is to be chosen much below assumed T_g of studied polymer.