

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 9

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.3

БАРОМЕХАНИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Беляков В. К., Смирнов С. И., Каракецов В. Г.,
Бондарь В. И., Семенова С. И.*

Предложен баромеханический метод исследования механических свойств и физического состояния полимеров в зависимости от давления сорбируемого газа или пара, основанный на определении деформации при переменном нагружении образца при разных давлениях. Метод позволяет выявить физические переходы в полимерах, находящихся в сорбционном равновесии с определенной атмосферой газа или пара, и определить границы рабочих давлений, в которых возможна эксплуатация данного полимера. Представлены баромеханические кривые ряда полимеров в среде аммиака.

Эксплуатация полимерных материалов в среде сильносорбируемого газа требует установления закономерности изменения механических свойств и физического состояния полимера в зависимости от величины давления и температуры газа. Классический термомеханический метод в данном случае малопригоден, так как большие отрицательные теплоты растворения полярных легкоконденсируемых газов приводят к смешению сорбционного равновесия и соответствующие переходы системы полимер — полярный газ из стеклообразного в высокоэластичное и вязкотекучее состояние могут происходить как при повышении температуры (в основном за счет собственного расстекловывания полимера), так и при ее понижении * (вследствие повышения концентрации сорбата в полимерной матрице). При этом с повышением температуры происходит симбатное смещение температуры перехода (уменьшается концентрация сорбата в полимере), а при ее понижении соответствующие переходы наблюдаются на фоне значительного изменения размеров образца, вызванных набуханием полимера, что в ряде случаев исключает определение температур переходов.

Более правильным в данном случае представляется подход, основанный на использовании известного явления: введение в полимер пластификатора влияет на его механические свойства так же, как повышение температуры [1]. В соответствии с этим подходом была получена кривая зависимости деформации целлюлозы при действии статической нагрузки и постоянном росте во времени давления аммиака (рис. 1, а). Полученная кривая не позволяет сказать что-либо определенное об изменении механических свойств и физическом состоянии полимера при различных давлениях.

Аналогичная кривая для ароматического полиамида фенилона С₂(ПА) также не позволяет дать однозначное заключение о физическом состоянии и переходах в полимере (рис. 1, а). Более того, непрерывное значительное возрастание деформации может привести к неправильному (как будет показано далее) представлению об изменении упругих свойств ПА во всем диапазоне давления аммиака. В действительности изменения длины образца как ПА, так и целлюлозы в первую очередь определяется набуханием полимера, причем в наибольшей степени это происходит при низких давлениях аммиака. В целлюлозе, кроме того, наблюдается усадка образца при пластификации сорбированным аммиаком, чем, вероятно, и обусловлено кажущееся снижение деформации образца в области давлений 3—4 ат.

В целом метод изучения деформации полимеров при действии статической нагрузки и росте во времени давления сорбируемого газа и аналогичный метод исследования деформации полимеров в жидкых средах при совместном действии нагрузки и постоянном росте во времени концентрации растворителя в смеси растворитель — нерастворитель [2] не позволяют обоснованно говорить об изменении физико-ме-

* Следует отметить, что в более общем случае снижение температуры может привести к переходам из стеклообразного последовательно в высокоэластичное, вязкотекучее (растворение) и снова в высокоэластичное и стеклообразное состояния.

хических свойств полимеров при пластифицирующем действии газа или растворителя.

С учетом вышеизложенного нами разработан метод и прибор для исследования механических свойств и физического состояния полимеров в зависимости от давления сорбируемого газа, основанный на определении деформации при переменном нагружении образца при разных давлениях газа.

Принципиальная схема прибора для исследования механических свойств и физического состояния полимеров в зависимости от давления сорбируемого газа приведена на рис. 2. Образец полимера 1, закрепленный в зажимах, помещается в термостатируемую камеру 2, соединенную с герметичной прозрачной трубой 3. В верхней

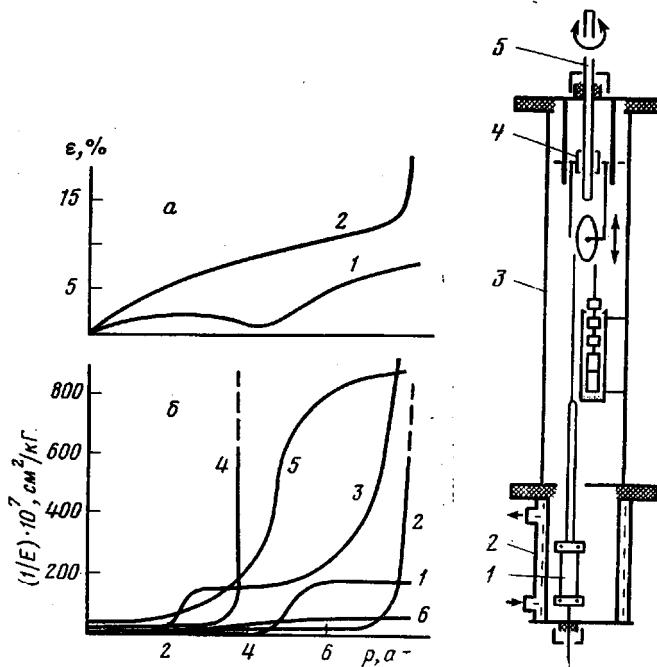


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость деформации при действии статической нагрузки 30 кГ/см^2 (а) и модуля упругости при переменном нагружении образца при разных давлениях (баромеханическая кривая) (б) от давления аммиака

Полимеры: 1 — целлюлоза; 2 — ПА; 3 — ПВС; 4 — поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфид; 5 — полиуретан на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и этиленгликоля; 6 — алифатический полиамид ПК-4

Рис. 2. Прибор для исследования механических свойств и физического состояния полимеров в зависимости от давления сорбируемого газа или пара:

1 — образец полимера, 2 — термостатируемая камера, 3 — прозрачная труба, 4 — винтовой механизм для осуществления переменного нагружения, 5 — передаточный винт

части трубы смонтирован винтовой механизм 4 для проведения нагружения образца переменной нагрузкой. Вращение передаточного винта 5, выведенного через уплотнительный сальник, осуществляется с помощью двигателя РД-09 (или при необходимости вручную). За изменением длины образца следят с помощью катетометра КМ-7. Давление газа контролируется по манометру. Заданная постоянная температура в камере 2 поддерживается с помощью ультратермостата и фиксируется термопарой. Для испытания применяли прямогольные образцы размером $5 \times 10 \times 30$ — 60 мм и толщиной 50 — 100 мкм . Нагружение образца переменной нагрузкой проводили через интервал давлений $0,3$ — $0,5 \text{ atm}$ после установления сорбционного равновесия газа с полимером. Полный цикл последовательного увеличения и снятия нагрузки занимал 30 — 60 мин .

Полученная кривая зависимости деформации от величины нагрузки при определенном давлении газа позволяет определять экстраполяцией к нулевому значению нагрузки величину изменения длины образца, вызванную набуханием, усадкой и другими вторичными процессами, и по тангенсу угла наклона линейного участка кривой — модуль упругости E . График зависимости $1/E$ от давления сорбируемого газа показывает изменения механических свойств и физического состояния поли-

мера и позволяет определить соответствующие переходы (рис. 1, б). Данная кривая по физической сущности аналогична термомеханической кривой; представляется возможным назвать ее баромеханической.

На рис. 1, б приведены баромеханические кривые ряда полимеров в атмосфере амиака при 20°. Данные рис. 1, б для целлюлозы и ПА показывают отсутствие значительных изменений механических свойств этих полимеров до определенного давления амиака в отличие от данных рис. 1, а; это значит, как уже указывалось, что при низких давлениях изменение длины образца практически полностью определяется набуханием полимера, а для целлюлозы также и происходящим процессом усадки. Наиболее характерная баромеханическая кривая наблюдается для поливинилового спирта: при 2,5 ат происходит переход из стеклообразного в высокоэластичное и при 7 ат в вязкотекучее состояние. Для ПА и ароматического полисульфамида — поли-4,4'-дифенилметан-4,4'-дифенилсульфамида область высокоэластической деформации мала, при этом плато высок эластичности менее выражено; для них наблюдается резкий переход в вязкотекучее состояние. Для целлюлозы и полиуретана на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и этиленгликоля переход в вязкотекучее состояние не происходит вплоть до давления насыщенного пара амиака. У алифатического полиамида ПК-4 физических переходов при сорбции амиака не наблюдается. Результаты, аналогичные представленным баромеханическим кривым в среде амиака, были получены также в средах других газов для различных полимерных систем.

Характер баромеханической кривой полимера существенно зависит от температуры. Так, например, для гидратцеллюлозы в среде амиака давление стеклования составляет 1,8; 4,6 и 6,7 ат при температурах 10, 20 и 30° соответственно. Спектр баромеханических кривых в широком диапазоне температур позволяет определить границы физических состояний полимера на поле физических состояний в координатах давление — температура.

Таким образом, разработанный баромеханический метод позволяет получать информацию об изменении механических свойств и физического состояния полимеров в зависимости от давления сорбируемого газа и определять границы рабочих давлений, в которых возможна эксплуатация данного полимера в различных газовых смесях.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
3 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физикохимии полимеров, «Химия», 1967, стр. 185.
2. М. В. Фролов, Высокомолек. соед., A12, 1523, 1970.

A BAROMECHANICAL METHOD FOR STUDY OF POLYMER STATE

Belyakov V. K., Smirnov S. I., Karatsevtsev V. S.,
Bondar' V. I., Semenova S. I.

Summary

A baromechanical method based on the determination of deformation under variable loading of a specimen at various pressures have been proposed to study mechanical properties and physical state of polymers in dependence on pressure of sorbed gas or of a vapor. The method allows to reveal physical transitions in polymers that are being in sorptional equilibrium with a certain atmosphere of gas or vapor, and to determine the limits of working pressures inbetween of which the exploitation of the polymer is possible. Baromechanical curves for a number of polymer in ammonia medium were presented.