

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1982

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.3

ДИНАМИЧЕСКОЕ ТЕПЛОВОЕ СТАРЕНИЕ — ЭКСПРЕССНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПО ИЗМЕНЕНИЮ ИХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Бессонов М. И.

Описанный метод динамического теплового старения по температурно-временному режиму испытания является аналогом метода термогравиметрического анализа, но, в отличие от последнего, в ходе термообработки регистрируется изменение не массы полимера, а его механических свойств — прочности и удлинения при разрыве. Приводится описание конструкции термокамеры и рамок для образцов.

Для оценки термостабильности полимеров в настоящее время наиболее широко используют метод динамического термогравиметрического анализа (ДТГА), основанный на измерении массы вещества в процессе его нагревания с постоянной скоростью. Этот метод отличается оперативностью, простотой подготовки образцов, нетребовательностью к их форме и виду и другими достоинствами. Поэтому он получил широкое распространение в последние 15–20 лет. Однако полученные с его помощью данные имеют ограниченное значение [1], поскольку реальная работоспособность полимерных материалов определяется стабильностью не столько массы, сколько физических, в первую очередь механических свойств.

Сведения о стабильности механических свойств полимеров при высоких температурах обычно получают путем испытаний на тепловое старение в изотермических условиях при нескольких температурах. Эти испытания позволяют наиболее полно охарактеризовать реакцию материала на тепловую нагрузку. Однако они длительны и трудоемки. Температуры испытания на тепловое старение выбирают, как правило, произвольно, в зависимости от исследуемого материала, вкусов автора и т. д. Это затрудняет сопоставление результатов, полученных разными исследователями, не говоря уже о невозможности прямого сопоставления с результатами ДТГА. Такое сопоставление представляет несомненный интерес, и вопрос о нем неоднократно поднимался. Описываемый в настоящей работе метод динамического теплового старения (ДТС), основанный на измерении механических характеристик полимера при нагревании с постоянной скоростью, приближается по оперативности к ДТГА и дает возможность непосредственно сопоставлять результаты, полученные этими двумя методами.

Метод ДТС заключается в том, что испытываемый полимерный материал (полоски пленок, волокна) нагревается по температурно-временному режиму, аналогичному применяемому в методе ДТГА (постоянная скорость подъема температуры, обычно 5 град/мин). Термокамера сконструирована таким образом, что позволяет производить отбор проб без ее вскрытия и, следовательно, без нарушения температурного режима. Через камеру прокачивается воздух или инертный газ. Пленки заранее нарезают на полоски шириной 1,5–2 мм, длиной 30 мм и закладывают в специальные рамки, не допускающие соприкосновения полосок друг с другом. Рамки с образцами (до 20 образцов в каждой) загружают в термокамеру. Отбор проб (по одной) проводят по достижении требуемых температур, например через каждые 25°, начиная с 400°. Испытание механических свойств отобранных образцов выполняют при комнатной температуре. По результатам испытаний строят зависимость $\sigma_p=f(T)$, $\varepsilon_p=f(T)$, $E=f(T)$, где σ_p , ε_p , E — прочность, удлинение при разрыве и модуль упругости.

Критерии термической стабильности термостойких полимеров

Образец, №	Полимер	$T_{\sigma_{50}}$	T_{ε_1}	τ_5
1	ППИ на основе диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) с добавкой $Bi(C_6H_5)_3$	470	480	420
2	Пиррон	490	480	475
3	ППИ на основе ДАДФЭ	520	550	490
4	ППИ на основе диаминодифенилсульфида с добавкой стабилизатора	540	560	550
5	ППИ на основе ДАДФЭ с добавкой стабилизатора	535	570	535
6	ППИ на основе мета-фенилендиамина с добавкой стабилизатора	590	600	490

Примечание. $T_{\sigma_{50}}$ — температура, отвечающая падению прочности на 50% от исходного значения, T_{ε_1} — температура, при которой $\varepsilon=1\%$, τ_5 — температура потери массы на 5%.

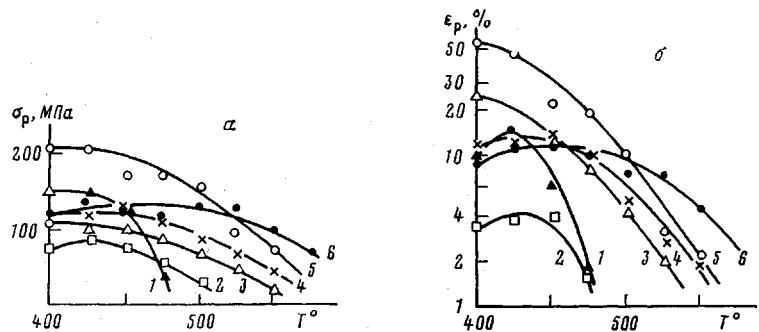


Рис. 1. Диаграммы ДТС для σ_p (а) и ε_p (б) некоторых термостойких полимеров.
Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

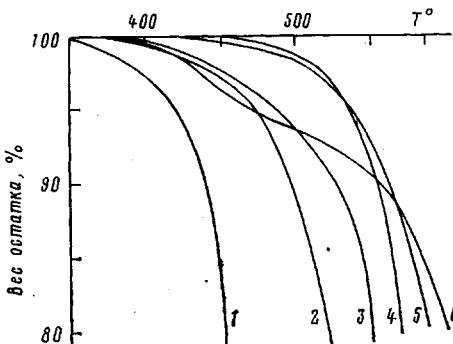


Рис. 2

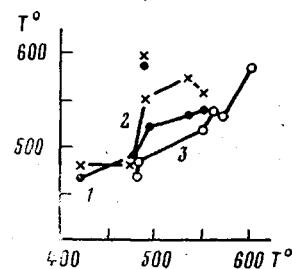


Рис. 3

Рис. 2. Кривые ДТГА полимеров
Рис. 3. Эмпирические линии регрессии: 1 – $T_{\sigma_{50}}$ по t_5 , 2 – T_{ε_1} по t_5 , 3 – $T_{\sigma_{50}}$ по T_{ε_1}

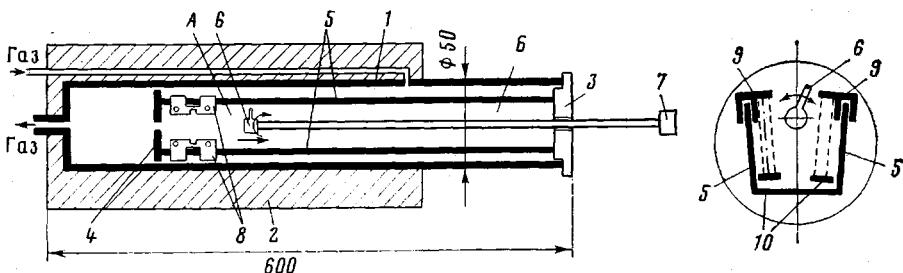


Рис. 4. Конструкция термокамеры

Определенные точки на этих зависимостях (кривые ДТС) можно использовать в качестве критериев термостабильности. Например, температуру, отвечающую падению σ_p или ε_p на 50% или снижению этих величин до некоторых критических значений: $\sigma_p=50$ МПа, $\varepsilon_p=1\%$ и т. д. Их можно непосредственно сопоставлять с характеристиками термостабильности, определяемыми методом ДТГА, – температурами начала разложения t_5 , 5% потери массы, t_5 и т. д.

Диаграммы ДТС и ДТГА для испытанных пленок ряда полипирометиллитимидов (ППИ) и пирронов приведены на рис. 1 и 2. Температурные точки на диаграммах ДТС и ДТГА, использованные в качестве критериев термостабильности, приведены в таблице. Из рис. 1 видно, что диаграммы ДТС испытанных полимеров существенно различаются и, следовательно, зависят от химического строения, примесей, добавок и т. д. Испытанные полимеры сохраняют допустимые механические характеристики лишь до 10% потери массы, что видно из рис. 2. При больших потерях массы σ_p и ε_p имеют уже крайне низкие значения. Между t_5 , с одной стороны, и $T_{\sigma_{50}}$ и T_{ε_1} – с другой, наблюдается определенная корреляция, что видно из эмпирических линий регрессии, построенных на рис. 3. Однако эта связь сравнительно слабая, особенно если учесть, что для одного из образцов точки резко выпадают из общей зависимости. Линии регрессии $T_{\sigma_{50}}$ по T_{ε_1} показывают, что эти величины связаны тесной зависимостью.

Сказанное подтверждается и коэффициентами корреляции r , рассчитанными для указанных величин: для $T_{\sigma_{50}}/t_5$, T_{ε_1}/t_5 и $T_{\sigma_{50}}/T_{\varepsilon_1}$ $r=0,6$; $0,7$ и $0,95$ соответственно. Если же исключить выпадающую точку (образец 6), то коэффициенты корреляции для первых двух пар величин поднимаются до $0,86$ и $0,96$.

Детальный анализ корреляций между различными критериями термостабильности может быть сделан лишь путем статистической обработки результатов боль-

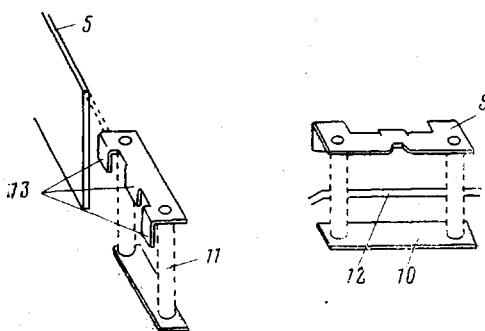


Рис. 5. Рамка для образцов

вы XK – две в горячей зоне и одна в холодной (на рисунке не указаны). Внутренняя оснастка печи представляет собой выдвижную каретку, состоящую из двух фланцев 3 и 4, соединенных двумя пластины из листовой нержавеющей стали 5, и манипулятора 6, который управляет снаружи рукояткой 7. Пластины 5 являются направляющими, по ним передвигаются рамки 8 с образцами из зоны в зону. Перемещение рамок осуществляется с помощью манипулятора 6, поворачивающийся конец которого может входить в специальные вырезы на рамках, захватывать их и переводить в нужную зону камеры.

Рамки для образцов, одна из которых в двух ракурсах дана на рис. 5, состоят из двух планок 9 и 10, соединенных друг с другом спиральными пружинами 11. Пружины навиты плотным шагом из вольфрамовой проволоки $d=0,5$ мм, диаметр витка спирали 3,5 мм. Образцы 12 закладываются между витками спирали, для чего спираль предварительно растягивается в специальном приспособлении до появления зазора между витками. Пружинки в отпущенном состоянии надежно фиксируют образцы. Верхняя планка имеет три отогнутых ушка 13, с помощью которых рамка устанавливается на направляющих 5 каретки. Пропускание газа позволяет поддерживать равномерный нагрев в рабочей зоне камеры и проводить эксперименты в инертной атмосфере. Температура в холодной зоне не превышает 100°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 53.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1980

DYNAMIC HEAT AGEING AS AN EXPRESS METHOD OF THE EVALUATION OF THERMAL STABILITY OF POLYMERS FROM THE CHANGE OF THEIR MECHANICAL PROPERTIES

Laius L. A., Dergatcheva Ye. N., Bessonov M. I.

Summary

The described method of dynamic heat ageing has the same temperature-time regime of testing as the method of thermogravimetric analysis, but unlike it in the course of the thermal treatment not the change of the mass of a polymer is registered, but the change of its mechanical properties — of the strength and of the breaking elongation. The construction of thermal chamber and frames for samples is described.

УДК 541.64:544

ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г.

Разработан метод двухдетекторной ГПХ для определения ММР и композиционной неоднородности блок-сополимеров. ММР и композиционную неоднородность рассчитывали по исправленной хроматограмме и кривой распределения состава по удерживаемым объемам. Кривую распределения состава определяли по показаниям двух детекторов при предварительной их калибровке по чувствительности к компонентам блок-сополимера. Метод апробирован на блок-сополимерах ПС – ПММА – ПС, ПС – полибутиадиен и полибутиадиен – ПС – полибутиадиен и показал хорошее соответствие средних молекулярных масс, измеренных независимо и рассчитанных из данных ГПХ. Изучена возможность применения озонолиза к исследованию блок-сополимеров, содержащих полибутиадиен.

Нами ранее разработан [1] метод определения ММР и распределения состава (весовой доли одного из компонентов в сополимере) по молекулярной массе (PCM) блок-сополимеров с помощью сочетания ГПХ и пиролитической газовой хромато-

шего количества экспериментов. Это будет выполнено нами позднее.

Таким образом, метод динамического теплового старения позволяет сравнительно быстро оценить термическую стабильность полимера с помощью критерев, основанных на измерении свойств, важных в практическом отношении. Этот метод не эквивалентен ДТГА и является важным его дополнением.

Конструкция термокамеры и рамок для образцов. Термокамера (рис. 4) состоит из металлической трубы 1 с наружным электронагревателем с теплоизоляцией 2. В камере имеются две зоны: горячая А и холодная Б. Для контроля температуры и температурного градиента установлены три термопары

ХК – две в горячей зоне и одна в холодной (на рисунке не указаны). Внутренняя оснастка печи представляет собой выдвижную каретку, состоящую из двух фланцев 3 и 4, соединенных двумя пластины из листовой нержавеющей стали 5, и манипулятора 6, который управляет снаружи рукояткой 7. Пластины 5 являются направляющими, по ним передвигаются рамки 8 с образцами из зоны в зону. Перемещение рамок осуществляется с помощью манипулятора 6, поворачивающийся конец которого может входить в специальные вырезы на рамках, захватывать их и переводить в нужную зону камеры.

Рамки для образцов, одна из которых в двух ракурсах дана на рис. 5, состоят из двух планок 9 и 10, соединенных друг с другом спиральными пружинами 11. Пружины навиты плотным шагом из вольфрамовой проволоки $d=0,5$ мм, диаметр витка спирали 3,5 мм. Образцы 12 закладываются между витками спирали, для чего спираль предварительно растягивается в специальном приспособлении до появления зазора между витками. Пружинки в отпущенном состоянии надежно фиксируют образцы. Верхняя планка имеет три отогнутых ушка 13, с помощью которых рамка устанавливается на направляющих 5 каретки. Пропускание газа позволяет поддерживать равномерный нагрев в рабочей зоне камеры и проводить эксперименты в инертной атмосфере. Температура в холодной зоне не превышает 100°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 53.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1980

DYNAMIC HEAT AGEING AS AN EXPRESS METHOD OF THE EVALUATION OF THERMAL STABILITY OF POLYMERS FROM THE CHANGE OF THEIR MECHANICAL PROPERTIES

Laius L. A., Dergatcheva Ye. N., Bessonov M. I.

Summary

The described method of dynamic heat ageing has the same temperature-time regime of testing as the method of thermogravimetric analysis, but unlike it in the course of the thermal treatment not the change of the mass of a polymer is registered, but the change of its mechanical properties — of the strength and of the breaking elongation. The construction of thermal chamber and frames for samples is described.

УДК 541.64:544

ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г.

Разработан метод двухдетекторной ГПХ для определения ММР и композиционной неоднородности блок-сополимеров. ММР и композиционную неоднородность рассчитывали по исправленной хроматограмме и кривой распределения состава по удерживаемым объемам. Кривую распределения состава определяли по показаниям двух детекторов при предварительной их калибровке по чувствительности к компонентам блок-сополимера. Метод апробирован на блок-сополимерах ПС – ПММА – ПС, ПС – полибутиадиен и полибутиадиен – ПС – полибутиадиен и показал хорошее соответствие средних молекулярных масс, измеренных независимо и рассчитанных из данных ГПХ. Изучена возможность применения озонолиза к исследованию блок-сополимеров, содержащих полибутиадиен.

Нами ранее разработан [1] метод определения ММР и распределения состава (весовой доли одного из компонентов в сополимере) по молекулярной массе (PCM) блок-сополимеров с помощью сочетания ГПХ и пиролитической газовой хромато-