

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Перепечко И. И., Бражкин Ю. А., Максимов А. В., Михеев Б. Г.

Для повышения точности дилатометрического метода определения температуры стеклования и других температурных переходов, связанных с изменением свободного объема, образцы подвергаются предварительной пластической деформации в стеклообразном состоянии. На примере ПММА показано резкое повышение значения температурного коэффициента восстановления линейных размеров предварительно деформированного образца при температуре, равной T_c . Значительные изменения линейных размеров такого образца при отжиге позволяют непосредственно измерять его удлинение с помощью обычного микрометра.

Одним из наиболее надежных способов определения температуры стеклования T_c является дилатометрический метод, позволяющий по характеру температурной зависимости коэффициента теплового расширения α определять температуры Relaxационных переходов, и в частности T_c . Для повышения чувствительности дилатометрических методов определения температурных переходов, связанных с изменением свободного объема, и в первую очередь T_c , имеет смысл воспользоваться явлением вынужденной эластичности [1, 2] открытым Лазуркиным. Следует заметить, что явление вынужденной эластичности и восстановление размеров полимерного образца, предварительно деформированного в стеклообразном состоянии, после отжига его при температуре больше T_c хорошо известны [3, 4]. Однако цель нашей работы – показать, что явление вынужденной эластичности, позволяющее провести предварительную деформацию аморфного полимера в стеклообразном состоянии, дает возможность резко (в десятки раз) повысить чувствительность и разрешающую способность дилатометрического метода определения T_c . Это утверждение не является достаточно тривиальным, поскольку зачастую перед дилатометрическими измерениями образцы предварительно отжигаются для снятия внутренних напряжений. Определение температуры стеклования в таких случаях становится затруднительным.

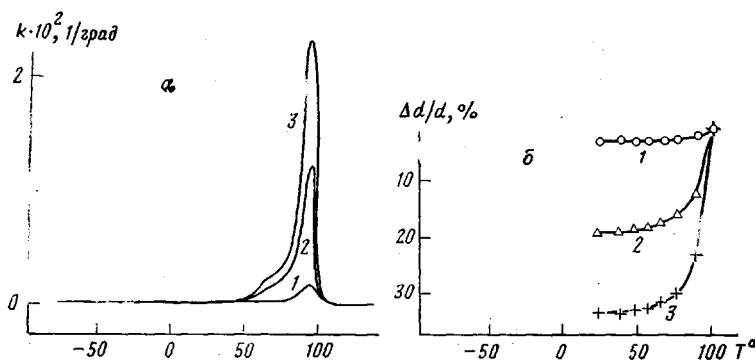
Для проверки этого предположения были проведены дилатометрические исследования образцов ПММА с $M=5 \cdot 10^5$. Образцы для исследования размером $8 \times 8 \times 16$ мм³ вырезали из листа ПММА, отжигали при 115° (т. е. выше T_c) в течение 8 ч и затем медленно охлаждали. Относительное удлинение образцов измеряли на дилатометре 402/T NETZSCH в интервале температур от -110 до $+150^\circ$ при скорости повышения температуры 2 град/мин. Перед исследованием образцы подвергали пластической деформации, при этом их помещали между двумя металлическими параллельными плоскостями, к которым прикладывали сдавливающее напряжение с помощью гидравлического пресса. Максимальная относительная деформация сжатия составляла 33%. Для описания процесса восстановления размеров предварительно деформированного образца при повышении температуры использовали температурный коэффициент восстановления линейных размеров предварительно дефор-

$$\text{мированного образца } k = \frac{1}{L} \cdot \frac{\partial L}{\partial T}, \text{ где } L \text{ – линейные размеры образца. Результаты}$$

измерения k для образцов ПММА на дилатометре 402/T NETZSCH приведены на рисунке, а. Для недеформированного образца измеренная на дилатометре величина коэффициента теплового линейного расширения α изменяется от $0,4 \cdot 10^{-4}$ 1/град при -110° до $2 \cdot 10^{-4}$ 1/град при 150° , так что в выбранном на рисунке, а масштабе график зависимости α от T для недеформированного образца представляет собой практически прямую линию. Из рисунка видно, что с ростом величины предварительной деформации величина K при $T=T_c$ резко возрастает. В нашем случае для образца с предварительной деформацией 33% K при $T=T_c$ в 124 раза превышает величину α недеформированного образца при $T=T_c$. При этом собственно коэффициент линейного (объемного) расширения для предварительно деформированного образца остается столь же малым, как и для недеформированного образца.

Таким образом, подвергнув полимер предварительной деформации перед дилатометрическими измерениями, можно в несколько десятков раз повысить чувствительность дилатометрических методов определения температурных переходов, и в частности T_c .

Следует заметить, что, используя предварительное деформирование образцов, можно довольно надежно определить T_c и без помощи дилатометра. Для этого предварительно деформированный образец (на 20–30%) необходимо в течение определенного времени (в данном случае 8 ч) отжигать при различных температурах, затем охлаждать до комнатной температуры и измерять длину образца. Причем поскольку изменение длины образца составляет значительную величину (в данном случае 2–3 мм), измерения можно проводить стандартным микрометром. Откло-



Температурная зависимость коэффициента восстановления линейных размеров (а), относительного удлинения образцов ПММА (б). Степень предварительной деформации 3 (1); 18,5 (2) и 33% (3)

нение толщины образца Δd от исходного значения в недеформированном состоянии d с ростом температуры отжига будет уменьшаться и при $T > T_c$ будет равно нулю (рисунок, б). Полученные таким образом значения T_c и определенные из дилатометрических измерений совпадают и равны 100° для ПММА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л. Журн. техн. физики, 1951, т. 21, № 3, с. 267.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
3. Аржаков С. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 5, с. 318.
4. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1154.

Московский автомеханический
институт

Поступила в редакцию
10.XI.1984

USING OF FORCED RUBBERLIKE ELASTICITY PHENOMENON FOR ENHANCING OF ACCURACY OF DILATOMETRIC MEASURINGS

Perepechko I. I., Brazhkin Yu. A., Maksimov A. V., Mikheev B. G.

Summary

For enhancing of accuracy of the dilatometric method of determination of T_g and other temperature transitions related with the change of the free volume the samples are subjected to preliminary plastic deformation in glassy state. For PMMA the sharp increase of the temperature coefficient of reduction of linear dimensions of preliminary deformed sample at T_g is shown. The essential changes of linear dimensions of such sample during annealing permit to measure its elongation with the aid of usual micrometer.

УДК 541.64 : 681.142

АПРИОРНЫЙ РАСЧЕТ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОМОЩИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВОЗМОЖНЫХ СТРУКТУР НА ЭВМ

Берикетов А. С., Бочарова Л. Н., Микитаев А. Е.

Разработан алгоритм расчета основных физико-химических параметров полимеров с последующей их оценкой по заданному критерию. Для кодирования структуры звена полимера использованы таблицы валентных связей и радиусов ван-дер-ваальса.

Химическая модификация ВМС – один из основных способов создания полимерных материалов с заданными эксплуатационными свойствами. Возможны два пути модификации молекулярной структуры полимера. Первый, чисто эмпирический, заключается в том, что для получения полимера интуитивно подбираются мономеры различного строения и из ряда синтезированных полимеров выбирается тот,