

УДК 541.64:532.77

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

© 1997 г. А. В. Савицкий, И. А. Горшкова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 08.04.96 г.

Принята в печать 01.07.96 г.

Разработана методика модифицированного термомеханического анализа для систем с вязкостью 10^{-3} – 10^7 Па. Кривая модифицированного термомеханического анализа представляет собой температурную зависимость сопротивления образца внедрению щупа специальной формы. Для записи кривой при нагревании образец сначала охлаждается до перехода в твердое состояние, на его поверхность устанавливается острие щупа, на щуп подается усилие $F = 1$ – 2 Н, затем образец нагревается с заданной скоростью, и величина F записывается как функция температуры образца T . После перехода образца в жидкое состояние задается возвратно-поступательное движение щупа, и регистрируется зависимость периодически меняющейся F от T . Приведены кривые модифицированного термомеханического анализа для растворов поликарбамида в феноле и в муравьиной кислоте, полиоксацизолов в серной кислоте и полигетероариленов в диметилацетамиде.

При переработке полимерных материалов необходимо знать температуру перехода расплава в высокозластическое или стеклообразное состояние, а при формировании волокон или пленок из растворов полимеров – температурные границы между агрегатными состояниями системы, состав которой изменяется вследствие диффузионного обмена между струей раствора и осадительной ванной [1–3]. Для образцов с концентрацией полимера, близкой к 100%, температура перехода может быть определена по термомеханическим кривым [4]. В случае растворов обычно рассматривают диаграммы состояний трехкомпонентных систем полимер–растворитель–осадитель при фиксированной температуре. Точки на диаграмме получают, наблюдая помутнение системы визуально [5, 6], с помощью микроскопа [7, 8] или фотоколориметра [9]. Недостатками этих методов являются необходимость использования растворов с концентрацией полимера, значительно меньшей, чем при формировании, и невозможность одновременного получения информации об изменении реологических свойств системы при выделении новой фазы. Вискозиметрические методы определения границ фазовых переходов [10, 11] имеют существенные концентрационные ограничения и не позволяют производить измерения на студнеподобных образцах, склонных к синерезису.

В настоящей работе предлагается способ нахождения температур переходов по термомеханическим кривым (ТМК), получаемым с помощью разработанного авторами прибора для модифицированного термомеханического анализа (МТМА) [12]. Схема прибора представлена на рис. 1.

Образец 1 – полимер, раствор полимера или смесь полимер–растворитель–осадитель помещается в пробирку 2, находящуюся в термостате 3, который может нагреваться или охлаждаться с различной скоростью изменения температуры T , измеряемой термопарой 4. Для регистрации кривой МТМА при нагревании образец охлаждается до перехода в твердое состояние, после чего на его поверхность устанавливается острие щупа 5. Пробирка закрывается тефлоновой пробкой 6. Через упругий элемент 7 вращением эксцентрика 9 на щуп подается усилие $F = 1$ – 2 Н, регистрируемое как функция температуры с помощью тензодатчика 8, мостовой схемы 11 и самописца, например ЛКД-4.

Для градуировки температурной шкалы прибора использовали азот, ацетон, изооктан, этила амилацетаты, *m*-ксилол, четыреххлористый углерод, воду, ДМФА и олово. Реактивы имели квалификацию ч. д. а., чистоту воды и органических растворителей контролировали по показателю преломления. Коммерческие полимеры поликарбамида (ПКА) и ПС использовали без дополнительной очистки. Растворы полиоксацизолов (ПОД) в серной кислоте были любезно предоставлены Н.П. Окромчедидзе и Н.В. Лукашевой из НПО "Химволокно" г. Мытищи, растворы полиамидобензимидазола (ПАБИ) в DMAA (с хлористым литием) – Т.К. Соловьевой из НПО "Химволокно" г. Санкт-Петербург.

На рис. 2 показаны кривые МТМА для муравьиной кислоты, ϵ -капролактама (КЛ) и олова, на рис. 3 – для фенола. При нагревании при некоторой температуре T_i образец размягчается, и за счет уменьшения деформации упругого элемента

щуп начинает внедряться в образец; величина F уменьшается. Для чистых кристаллизующихся при охлаждении низкомолекулярных веществ T_c практически совпадает с температурой T_0 , при которой F падает до нуля, и с табличной температурой плавления данного вещества.

Кривые для воды, четыреххлористого углерода, декалина, уксусной кислоты, ДМСО, ДМФА и других чистых растворителей имели такой же вид, как для олова и отличались лишь положением на оси температур. Любая добавка растворимого или дисперсно распределенного вещества изменяет вид кривой МТМА.

На рис. 2 представлены также кривые для водного раствора муравьиной кислоты, растворов ПКА в безводной и водной муравьиной кислоте и растворов ПКА в КЛ, на рис. 3 – для растворов ПКА в феноле. Вещества, переходящие при охлаждении в стеклообразное состояние и не кристаллизующиеся при последующем нагревании, характеризуются кривой МТМА, для которой T_c и T_0 заметно различаются. На рис. 3 показана также кривая МТМА для глицерина. Подобные вещества были использованы для выбора формы щупа. Анализ кривых МТМА, полученных для таких веществ с применением щупов различной формы, позволил выбрать форму щупа, при которой зависимость F от T в интервале температур от T_c до T_0 была бы линейной. Все приведенные в данной статье кривые МТМА получены с использованием щупа именно такой формы, изготовленного из нержавеющей стали.

На рис. 2 показана кривая МТМА для ПС. Уменьшение F при 95°C обусловлено расстекловыванием ПС. Температура, при которой это происходит, хорошо согласуется с температурой стеклования данного образца ПС, определенной методом ДТА. Начальный участок кривой МТМА для ПС практически такой же, как для глицерина. При T около 110°C наблюдается перегиб, скорость уменьшения F с увеличением T понижается, при $T = 140^\circ\text{C}$ имеется второй перегиб, производная dF/dT становится такой же, как в глицерине, и при $T = 190^\circ\text{C}$ F падает до нуля. Такая зависимость F от T может быть объяснена существованием динамической сетки зацеплений, препятствующей внедрению щупа и разрушающейся при температуре $T > T_c$.

С точки зрения образования сетки зацеплений в системах полимер–растворитель интересно сравнить кривые МТМА для растворов ПКА в КЛ, муравьиной кислоте и феноле (рис. 2 и 3). Добавка небольших количеств ПКА в растворитель (5–15%) приводит к существенному изменению кривой; изменения для фенола и муравьиной кислоты подобны друг другу и отличаются от изменения в случае КЛ. На кривых 2 рис. 2 и 3 рис. 3 проявляется расстекловывание системы при -37°C

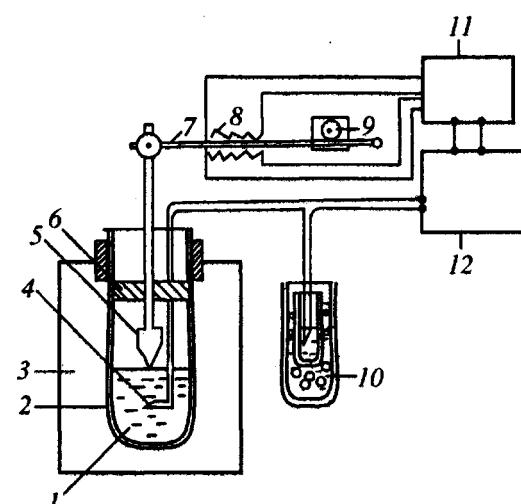


Рис. 1. Схема прибора модифицированного термомеханического анализа: 1 – образец, 2 – пробирка, 3 – термостат, 4 – термопара, 5 – щуп, 6 – тефлоновая пробка, 7 – упругий элемент, 8 – тензодатчик, 9 – эксцентрик, 10 – сосуд Дьюара со льдом для холодного спая термопары, 11 – мостовая схема, 12 – самописец.

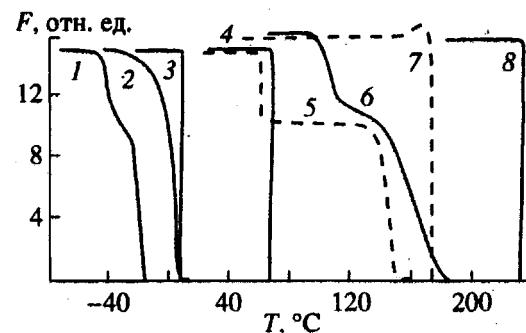


Рис. 2. Кривые МТМА при нагревании для различных систем: 1 – муравьиная кислота–вода (15%); 2 – раствора ПКА в смеси муравьиная кислота–вода (15%); 3 – ПКА–безводная муравьиная кислота; 4 – ε-капролактам; 5, 7 – ПКА в ε-капролактаме, 6 – ПС, 8 – олово. Концентрация ПКА в растворе 10.9 (2), 11.6 (3), 4.8 (5) и 30.6 мас. % (7).

и -50°C соответственно. На кривой 5 рис. 2 температура начала уменьшения F значительно выше. Для этой кривой характерно плато в области T от 55 до 125°C . Уменьшение F до нуля происходит в случае 10.9%-ного раствора ПКА в водной муравьиной кислоте при 15°C , в случае 11.2%-ного раствора ПКА в феноле при 30°C . Увеличение концентрации ПКА приводит сначала к понижению этой температуры, а затем к ее повышению (рис. 3, кривые 2–4 и 6). На некоторых кривых (рис. 2, кривая 7; рис. 3, кривые 2, 4) в определенном интервале T наблюдается увеличение F . При

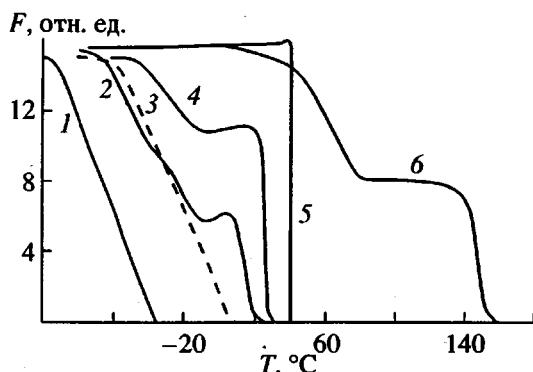


Рис. 3. Кривые МТМА при нагревании для различных систем. 1 – глицерин; 2–4 и 6 – раствор ПКА в феноле; 5 – фенол. Концентрация ПКА 29.7 (2), 33.4 (3), 11.2 (4) и 50.6 мас. % (6).

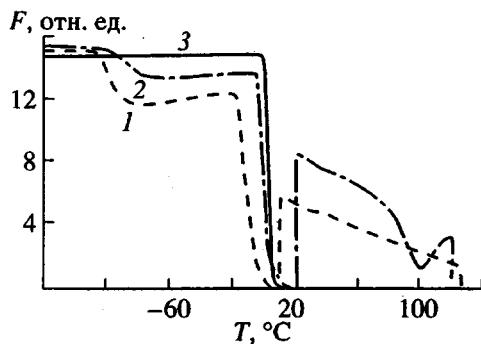


Рис. 4. Кривые МТМА при нагревании растворов ПОД в 98% (1, 2) и 99%-ной (3) серной кислоте. Концентрация ПОД 3.4 (1), 5.6 (2) и 2.8% (3); удельная вязкость ПОД 2.4 (1), 1.9 (2) и 7.05 дл/г (3).

большой концентрации полимера (рис. 3, кривая 6) наблюдается плато почти постоянной F в довольно широком температурном интервале.

Кривая МТМА для 10.9%-ного раствора ПКА в безводной муравьиной кислоте (рис. 2, кривая 3), фактически воспроизводит кривую для растворителя, характеризующегося температурой плавления 8.3°C , а кривая для 33.4%-ного раствора ПКА в феноле отличается от кривой для глицерина положением на оси температур.

На рис. 4 приведены кривые МТМА для растворов ПОД в серной кислоте. Полимеры различаются длиной молекулярных цепей (которую оценивали по величине удельной вязкости, измеренной для 0.5%-ного раствора полимера в серной кислоте), а растворители – содержанием воды. Кривая для высокомолекулярного полимера, растворенного в 99%-ной кислоте, подобна таковой для ПКА в безводной муравьиной кислоте. Для более низкомолекулярного полимера, растворенного в 98%-ной кислоте, МТМА позволяет выявить расстекловывание системы при $-105 \dots -115^{\circ}\text{C}$, по-

следующее структурирование при повышении T и плавление с уменьшением F до нуля при T от -18 до $+18^{\circ}\text{C}$.

При нагревании до температур, превышающих T_0 , включается возвратно-поступательное движение щупа, и записывается периодически изменяющаяся величина усилия как функция температуры. На рис. 5 показаны ТМК для растворов ПАБИ в ДМАА (содержание хлористого лития 3%), сопоставленные с кривыми термоградиентного ДТА для таких же растворов. Регистрации кривых предшествовало охлаждение раствора до температуры кипения жидкого азота. При этом происходила так называемая “закалка” системы, т.е. фиксация структуры охлаждаемой жидкости. Образцы получались в застеклованном состоянии. При нагревании сначала наблюдается расстекловывание системы при T около -110°C , затем кристаллизация растворителя, которой соответствуют экзотермический пик на кривой термоградиентного ДТА при -69°C и возрастание F на кривой МТМА, начинающееся примерно при этой же температуре. После кристаллизации происходит плавление растворителя – эндопик на кривой термоградиентного ДТА и резкое уменьшение F на кривой МТМА, происходящее при -27°C . Эта температура хорошо согласуется с положением максимума эндопика (-25°C). Огибающая амплитуды A усилия при периодическом перемещении щупа F_f отражает температурную зависимость вязкости системы. Для растворов ПАБИ при повышении температуры характерно сначала уменьшение, а затем увеличение F_f . Это увеличение обусловлено выделением полимерной фазы при нагревании. Визуально помутнение раствора наблюдается при 155°C , а повышение F_f регистрируется при 135°C . Аномальные температурные зависимости вязкости также могут быть выявлены по кривым МТМА, например кривая 2 на рис. 4.

Представленные примеры позволяют заключить, что вид ТМК отражает характер межмолекулярных взаимодействий в системе полимер-растворитель и изменение их с температурой.

Для ПКА фенол и муравьиная кислота являются “хорошими” растворителями, а КЛ – “плохим” [13]. Иначе можно сказать, что муравьиная кислота и фенол разрушают межмолекулярные связи в ПКА уже при комнатной температуре, тогда как КЛ способен сделать это только при нагревании выше определенной температуры. При охлаждении раствора перед снятием кривой МТМА образец может либо закалиться, либо в нем может произойти кристаллизация компонентов. При последующем нагревании в закаленной системе возможна кристаллизация растворителя или полимера. При этом наблюдается увеличение F , что проявляется как плато или даже максимум

на зависимости F от T . Независимо от качества растворителя при концентрации полимера с меньше "критической", когда не происходит взаимное перекрывание молекулярных клубков в растворе ($c < c_{cr}$ по работе [13]), ТМК раствора практически повторяет ТМК чистого растворителя. По мере увеличения c в системах с "хорошим" растворителем (ПКА-фенол или муравьиная кислота, ПОД-серная кислота, ПАБИ-ДМАА, не приведенные в данной статье ПАН-ДМФА и др.) перекрывание цепей в растворе полимера приводит к появлению зависимости T_i от концентрации и понижению T_0 по сравнению с чистым растворителем.

Если же при охлаждении успевает закристаллизоваться растворитель, то при малых концентрациях полимера регистрируется ТМК, подобная таковой для чистого растворителя (ПКА-безводная муравьиная кислота, некоторые растворы ПОД в серной кислоте). По мере увеличения концентрации полимера в "хорошем" растворителе вид ТМК закономерно изменяется, кажущаяся температура стеклования T_i , определяемая по началу уменьшения F , понижается, кажущаяся температура плавления T_0 , определяемая как температура, при которой F становится равной нулю, также понижается. "Ступенька", иногда с максимумом, уменьшается по величине (рис. 3, кривые 2 и 4). При определенной концентрации полимера оказывается, что все молекулы растворителя связаны с мономерными звеньями, и "свободного" растворителя в системе нет (концентрация c_s по терминологии работы [13]). Для такой системы ТМК имеет вид кривой 3 на рис. 3. Раствор закалывается при охлаждении, наблюдается стеклование с постепенным уменьшением вязкости, регистрируемым как уменьшение F . В отличие от растворов с меньшей концентрацией полимера, в которых после закалки при последующем нагревании происходит разделение на фазы с последующей гомогенизацией, растворы при концентрации c_s являются гомогенными во всем интервале температур.

Дальнейшее увеличение концентрации полимера приводит к образованию сетки зацеплений, не разрушающейся при "закалке" и последующем плавлении растворителя, а разрушающейся при температурах, значительно превышающих температуру плавления чистого растворителя. Поведение такой системы представляется кривая 6 (рис. 2), на которой отчетливо проявляется стеклование при $T \sim 0^\circ\text{C}$ и разрушение сетки зацеплений – "плавление" при $T \sim 150^\circ\text{C}$.

В системах с "плохим" растворителем образование сетки зацеплений выявляется уже при концентрациях полимера 1–2%. Эта концентрация зависит от молекулярной массы M . Как было показано в работе [13], величина c_{cr} связана с M .

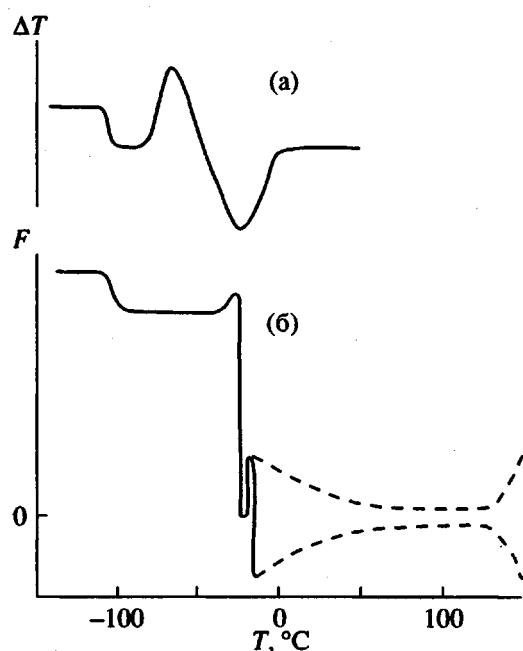


Рис. 5. Кривые термоградиентной ДТА (а) и МТМА (б) при нагревании 4%-ного раствора ПАБИ в 3%-ном растворе хлористого лития в ДМАА.

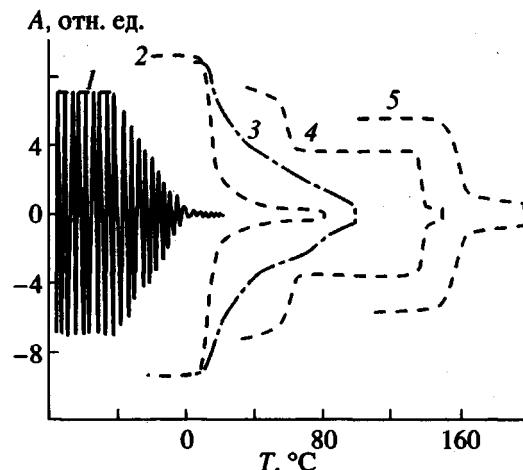


Рис. 6. Кривые МТМА при охлаждении для глицерина (1), а также для растворов ПКА в феноле (2, 3) и КЛ (4, 5). Концентрация ПКА 20.6 (2), 36 (3), 30.6 (4) и 40% (5).

Следовательно, найдя c_{cr} из анализа ТМК для растворов различной концентрации, можно оценить величину M . Регистрация F_f в режиме охлаждения раствора позволяет выявить ход температурной зависимости вязкости, в системах с "плохим" растворителем при этом проявляется выделение полимерной фазы. На рис. 6 показаны температурные зависимости усилия при охлаждении глицерина и F_f при охлаждении растворов ПКА в

феноле и КЛ при различных концентрациях. Отчетливо проявляется различие в температурных зависимостях F_f для растворов ПКА в феноле при концентрации 20.6 и 36%: в первом случае увеличение F_f обусловлено замерзанием обогащенной фенолом фазы, во втором – система затвердевает как единое целое – свободного фенола в ней нет, поскольку концентрация ПКА близка к c_s .

На кривых для растворов ПКА в КЛ видно выделение обогащенной ПКА фазы при 160 и 140°C соответственно для 40 и 30.6% ПКА в системе. Затвердевание фазы, обогащенной фенолом, происходит при более низкой температуре, ему соответствует увеличение F_f при 65°C на кривой 4 (рис. 6).

Приведенные примеры кривых МТМА свидетельствуют о том, что разработанный метод позволяет определить температуру перехода в системах полимер–растворитель для “хороших” и “плохих” растворителей, оценить температурные зависимости вязкости при нагревании и охлаждении, выявить аномалии этих зависимостей, оценить параметры c_{cr} и c_s , необходимые для расчета прочности в зависимости от степени вытяжки [13], оценить значения M . По найденным температурам перехода можно построить диаграммы состояния [1], схематический вид которых представлен в работе [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий А.В., Горшкова И.А. // Хим. волокна. 1973. № 5. С. 52.
2. Папков С.П. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. М.: Химия, 1972.
3. Зябцкий А. Теоретические основы формования волокон. М.: Химия, 1979.
4. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
5. Малофеева И.М., Аверьянова В.М. // Хим. волокна. 1976. № 6. С. 40.
6. Бакеев Н.Ф., Лакоба И.С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2443.
7. Чалых А.Е., Фредгейм К.И., Алексеенко В.И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 1097.
8. Кожевников Ю.П., Белинская А.Г. // Хим. волокна. 1984. № 2. С. 43.
9. Ефимова С.Г., Волохина А.В., Корецкая А.С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1523.
10. Шамалин А.И., Постоев В.Л., Бондаренко Г.В. // Хим. волокна. 1979. № 5. С. 12.
11. Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 1. С. 169.
12. Савицкий А.В., Горшкова И.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. “Релаксационные явления и свойства полимерных материалов”. Воронеж, 1990. С. 143.
13. Savitsky A.V., Gorshkova I.A., Frolova I.L., Shmikk G.N. // Polym. Bull. 1984. № 12. P. 195.

Thermomechanical Analysis of Polymer Solutions

A. V. Savitskii and I. A. Gorshkova

Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia

Abstract—A modified method of thermomechanical analysis (MTMA) is developed for the systems with viscosity ranging from 10^{-3} to 10^7 Ps. The MTMA curve is a temperature dependence of the mechanical resistance to penetration of a specially shaped probing rod. In order to record a thermomechanical curve in the heating mode, a sample is initially cooled until solidification, the probing rod is brought in contact with the sample surface, and the probe is loaded with a force of $F = 1-2$ N. Then the sample is heated at a preset rate and F is recorded as a function of the sample temperature T . After melting of the sample, the probe is driven so as to perform a back-and-forth motion and the amplitude of periodically changing force F is recorded as a function of T . The MTMA curves are presented for solutions of polyamide-6 in phenol and formic acid, polyoxadiazoles in sulfuric acid, and polyheteroarylenes in dimethylacetamide.