

УДК 541(64+24):539.3

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В БЛОКЕ<sup>1</sup>

© 1998 г. Ю. А. Ольхов, В. И. Иржак

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 25.03.98 г.  
Принята в печать 18.05.98 г.

Проанализированы методические аспекты оценки молекулярно-массового распределения линейных полимеров и межузловых цепей сетчатых полимеров в блоке с использованием термомеханического анализа. Показаны возможности и пределы применимости предлагаемого подхода.

### ВВЕДЕНИЕ

Для измерения ММ полимеров применяют разнообразные методы, но для оценки ММР известно лишь немного. Наиболее распространенным является метод ГПХ, отличающийся простотой и быстротой анализа, надежностью и сравнительно низкой стоимостью. Большая часть известных подходов основана на измерении физических свойств разбавленных растворов полимеров. Это накладывает целый ряд ограничений, связанных с растворимостью полимера. Анализ ММР многих полимеров, которые не могут быть переведены в раствор (например, сетчатые полимеры), вообще невозможен без их деструкции. Поэтому нахождение неразрушающего способа измерения ММР полимера в блоке всегда привлекало интерес специалистов, занимающихся полимерами.

Ряд попыток основан на анализе реологических свойств расплавов полимеров [1–9]. Некоторые теоретические модели позволяют связать кривую течения полимера с параметрами ММР и в принципе дают возможность таким образом определить ММР. Однако ошибки, допускаемые при экспериментальном построении кривой течения и ее аппроксимации, приводят к непредсказуемым отклонениям расчетной функции ММР от истинной [2]. Тем не менее интерес к этой проблеме не ослабевает. В последнее время опубликован ряд работ [8, 9], в которых для анализа

ММР также используют реологические свойства расплавов полимеров.

В то же время в серии работ, выполненных в Институте проблем химической физики РАН [10, 11], была показана возможность использования метода термомеханического анализа (ТМА) для определения ММР не только линейных полимеров, но и межузловых цепей в сетках. Метод ТМА привлекателен тем, что он, с одной стороны, позволяет обходиться без применения растворителей, а с другой стороны, используемый температурный интервал измерения существенно ниже, чем требуется при исследованиях расплавов полимеров.

Использование ТМА для определения ММР линейных полимеров основано на обнаруженной Каргиним и Слонимским [12] связи протяженности плато высокоэластичности ( $\Delta T = T_t - T_c$  – разность температур стеклования  $T_c$  и начала течения  $T_t$  полимеров) с их ММ, которую выразили формулой, оказавшейся аналогичной известному уравнению Вильямса–Ланделла–Ферри. Дальнейшие исследования [13] показали, что форма термомеханической кривой в области плато высокоэластичности весьма чувствительна к полидисперсности полимера, что обусловлено зависимостью  $T_t$  и кривой течения полимера от его ММР.

Прямая задача формулируется следующим образом: как определить температуру начала течения линейного полимера  $T_t$  в условиях ТМА полимера исходя из его химической структуры и ММ. Решение этой задачи было предложено в

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (код проекта 96-358).

работе [14]. Однако авторы этой работы достаточно пессимистически отнеслись к возможности использования такого подхода для определения ММР.

### ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ММР

Теоретическое обоснование подхода было предложено в работах [15, 16] и основано на модели физической сетки [17]. Наиболее очевидным образом величину релаксационного модуля (деформации или податливости) линейного полимера можно связать с его ММР, используя классическую теорию высокомодульности сеток и допустив, что существует температурная зависимость концентрации узлов (гель–золь–переход). Именно эта идея рассмотрена в работе [15]. Однако наличие связи между характером деформации сетчатого полимера и ММР межузловых цепей потребовало усложнить теоретический подход [16]. Формально одни и те же закономерности термомеханического поведения как линейных, так и сетчатых полимеров были получены исходя из иной физической картины: определяющим фактором является температурно-временная зависимость релаксации конформации полимерной цепи.

Если в основу описания механических свойств системы положить модель Кельвина–Фойхта, то можно установить связь между деформацией  $\epsilon$  линейного и сетчатого полимеров и некоторой функцией  $\phi(T)$ . Эта функция несет информацию о ММР и представляет собой по существу интегральную функцию ММР, но выраженную не через ММ фракции, а через температуру течения полимерной цепи данной ММ. Согласно работе [16],

$$\phi(T) = \frac{\epsilon_t - \epsilon_0}{\epsilon_t} \quad (1)$$

$$\phi(T) = \frac{\epsilon_t - \epsilon_0}{\epsilon_t} \frac{\epsilon_p}{\epsilon_p - \epsilon_0} \quad (2)$$

Здесь

$$\phi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} \omega_j \delta_j(t, T) \quad (3)$$

$$\delta_j(t, T) \equiv \delta(t - \theta_j(T)) = \begin{cases} 0, & t < \theta_j(T) \\ 1, & t > \theta_j(T) \end{cases} \quad (4)$$

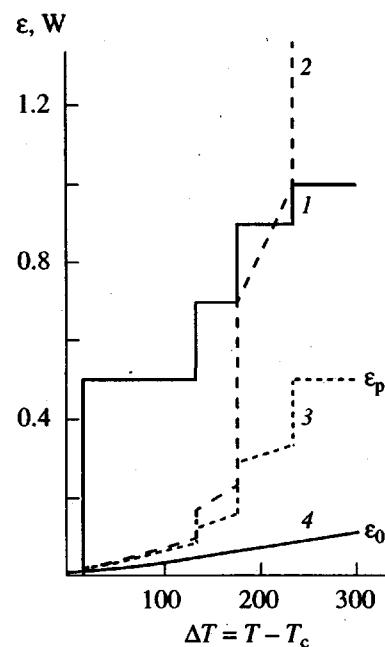


Рис. 1. Расчет кривой деформации полимера с пятимодальным ММР: 1 – ММР, 2 и 3 – деформация линейного и сетчатого полимеров соответственно, 4 – деформация линейного полимера с бесконечно большой ММ. W – массовая доля.

$\theta_j(T)$  – время релаксации конформации цепи,  $\epsilon_t$ ,  $\epsilon_p$  и  $\epsilon_0$  – соответственно, текущая (при данной температуре), равновесная (в случае сетчатых полимеров) деформация и деформация полимера с бесконечно большой ММ. Последняя величина отражает ту часть температурной зависимости модуля, которая не зависит от ММ и ММР полимера.

На рис. 1 представлены результаты модельного расчета кривой ТМА линейного и сетчатого полимера с заданным ММР (пятимодальная функция). На схеме обозначены все характерные величины:  $\epsilon_t$  – текущая деформация,  $\epsilon_p$  – равновесная деформация сетчатого полимера и  $\epsilon_0$  – деформация полимера с “бесконечной” ММ, а также  $\phi(T)$ . Как видно, характерные скачки деформации проявляются при температурах течения соответствующих фракций.

### МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Для получения надежных и воспроизводимых результатов необходимо обратить внимание на методические особенности получения и обработки кривых ТМА. Хотя эта проблема достаточно

## Влияние скорости повышения температуры на характеристики плато высокомодульности ПБ

Скорость нагревания, град/мин	$T_c^*$ , К	$T_c$ , К	$T_r$ , К	$\Delta T$ , К	$\Delta T/T_r$
1.25	198	193	241	48	0.200
	202	192	285	93	0.325
2.5	198	200	246	46	0.187
	199	198	293	95	0.325
5.0	193	198	248	50	0.216
	194	198	300	102	0.341
10.0	188	200	257	57	0.221
	194	198	302	104	0.343
20.0	185	203	260	57	0.219
	188	205	314	109	0.347
40.0	165	208	262	54	0.206
	168	210	323	113	0.348

\* В режиме охлаждения.

подробно проанализирована в монографии [13], в ней по существу не рассматриваются какие-либо аспекты количественного анализа собственно кривых ТМА. Здесь мы кратко обсудим эти вопросы.

Метод ТМА может быть реализован для различных видов нагружения полимерных образцов. Рассмотрим особенности использования ТМА для случаев пронетрации или сжатия, которые нашли широкое распространение и обычно реализуются с помощью отечественного прибора УИП-70.

#### Приготовление образца

Образец для испытаний должен иметь строго горизонтальную рабочую поверхность. Это особенно важно в том случае, когда нагружение проводят в режиме сжатия. Необходимо принять меры для получения образцов, свободных от внутренних напряжений. Если полимер при комнатной температуре находится в твердом агрегатном состоянии, его необходимо тщательно отжечь в области температуры стеклования, а затем медленно (0.6–2.5 г/мин) охладить на 20–30°C ниже  $T_c$ . Если анализируемый образец жидкий, то необходимо по-

местить его в цилиндрический сосуд с обработанными антиадгезивом стенками и также медленно охладить на 20–30°C ниже температуры стеклования. После охлаждения образец нагружают и начинают нагревание.

#### Скорость изменения температуры

Расчетные уравнения получены для стационарного процесса релаксации цепей, поэтому скорость нагревания должна быть малой (0.6–2.5 град/мин). Особенности важно, чтобы скорость нагревания не превышала скорость охлаждения из-за эффектов запаздывания релаксации объема в области перехода стеклования [18].

Поскольку температуры стеклования и течения являются релаксационными характеристиками, естественным представляется их зависимость от скорости нагревания. Как видно из данных, приведенных в таблице, зависимость ширины плато высокомодульности  $\Delta T = T_r - T_c$  от скорости сканирования температуры значительно менее существенна. Так же слабо зависит от скорости сканирования температуры параметр  $\Delta T/T_r$ , определяющий, как будет показано ниже, вид

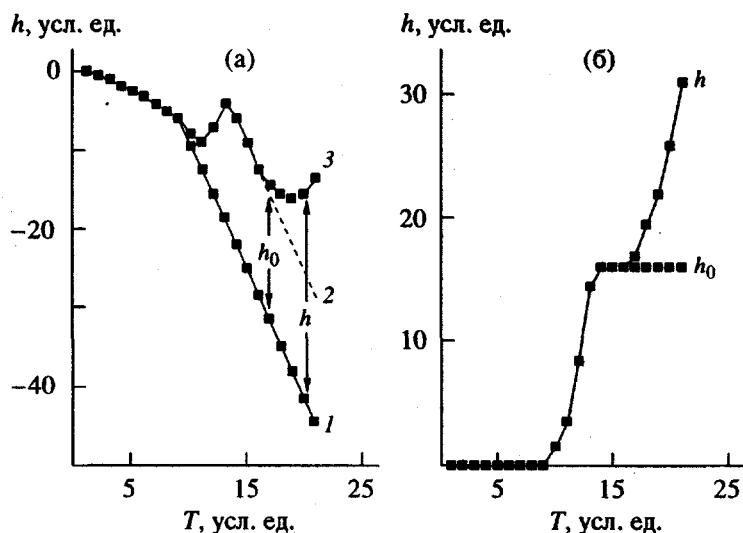


Рис. 2. Кривые смещения штока  $h$  при исследовании полимера методом ТМА. а – вид кривых при записи на ленту самописца; б – разность между величиной смещения и дилатометрической кривой.  $I$  – дилатометрическая кривая, относительно которой ведется отсчет; 2 – экстраполяционная кривая для полимера с бесконечно большой ММ, 3 – деформация полимера с конечной ММ.

корреляционной связи между температурой и ММ полимера. Тем не менее выбор скорости сканирования все же имеет значение и калибровочные характеристики должны привязываться к определенной (достаточно низкой) величине скорости нагревания образца.

#### Выбор нагрузки

Формулы (1) и (2) получены для деформирования полимера в линейной области, т.е. малых деформаций. Это условие определяет величину выбираемой нагрузки. Вместе с тем при определении малых деформаций нельзя не принимать во внимание термическое расширение образца. Получить дилатометрическую кривую можно только при крайне малых нагрузках, необходимых единственno для того, чтобы перемещение штока прибора фиксировало изменение размеров образца. Как показывает опыт, в данном случае нагрузка не должна превышать 0.1 г.

Величину деформации образца получают как разность между смещением штока при выбранной нагрузке и дилатометрической кривой, как это показано на рис. 2. При этом полагают, что в случае деформации сжатия истинная деформация пропорциональна смещению штока. В случае погружения сферического штока величина переме-

щения штока  $h$  связана с модулем упругости образца  $E$  законом Герца [19]

$$E = \frac{3(1-\mu^2)P}{4r^{1/2}h^{3/2}}, \quad (5)$$

где  $\mu$  – коэффициент Пуассона материала,  $P$  – нагрузка,  $r$  – радиус штока.

Следовательно, деформация  $\epsilon$ , определяемая как отношение нагрузки к модулю упругости, пропорциональна смещению штока в степени  $3/2$ , т.е.  $\epsilon \propto h^{3/2}$ .

В этом случае соотношения (1) и (2) примут вид

$$\phi(T) = \frac{h_{\tau}^{3/2} - h_0^{3/2}}{h_{\tau}^{3/2}} \quad (1')$$

и

$$\phi(T) = \frac{h_{\tau}^{3/2} - h_0^{3/2}}{h_{\tau}^{3/2}} \frac{h_p^{3/2}}{h_p^{3/2} - h_0^{3/2}} \quad (2')$$

Для получения величины деформации полимера в области плато высокогоэластичности с минимальной ошибкой нужна достаточно высокая нагрузка. Примеры кривых деформации линейного полимера под действием различных нагрузок приведены на рис. 3. На графике представлены

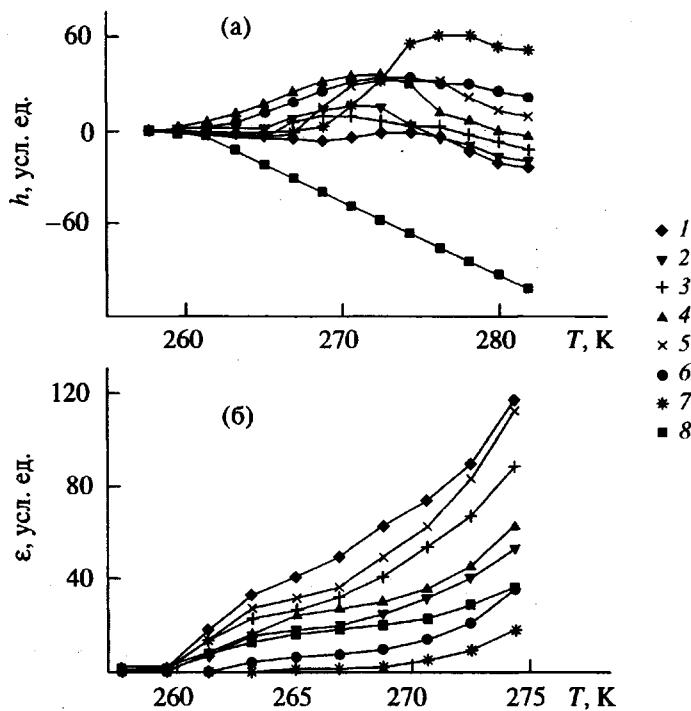


Рис. 3. Кривые деформации линейного полибутадиена. а – смещение штока  $h$ , б – деформация  $\varepsilon$ . Величина нагрузки на шток: а – 0.2 (1), 0.5 (2), 1 (3), 5 (4), 20 (5), 50 (6) и 100 г (7); 8 – дилатометрическая кривая; б – 0.2 (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4), 5 (5), 10 (6), 20 (7) и 50 г (8).

кривые смещения сферического штока и вычисленные из этих данных величины деформации полимера.

Как видно, использование малых нагрузок (0.2 г) не позволяет получить хорошо выраженную деформационную кривую, поэтому величина ошибки при вычислении деформации недопустимо велика. Однако при больших нагрузках деформация растет непропорционально нагрузке

(рис. 4), следовательно, деформирование осуществляется вне рамок линейной области. Действительно, считается необходимым [13], чтобы предельная деформация образца не превышала 10% радиуса штока, т.е. при обычной используемой величине радиуса 2 мм смещение штока не должно быть больше, чем 0.2 мм. Таким образом, оптимальное значение нагрузки на образец составляет величину 0.5–2 г.

К аналогичным выводам приводит анализ кривых деформирования сетчатых полимеров (рис. 5). Как видно из рис. 6, оптимальной в данном случае является нагрузка 0.5–5 г.

#### КАЛИБРОВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

Центральной проблемой при использовании метода ТМА является установление соотношения между температурой и ММ, т.е. переход от функции  $\Phi(T)$  к интегральной функции ММР  $\Phi(M)$ . Как было отмечено выше, такая замена возможна благодаря тому, что время релаксации конформации цепей с данной ММ не зависит от того, является ли эта фракция единственной (монодисперсный полимер), состоит ли система из набора фракций (полидисперсный полимер) и выбранная фракция составляет только некоторую долю смеси, или же речь идет о межузловых цепях

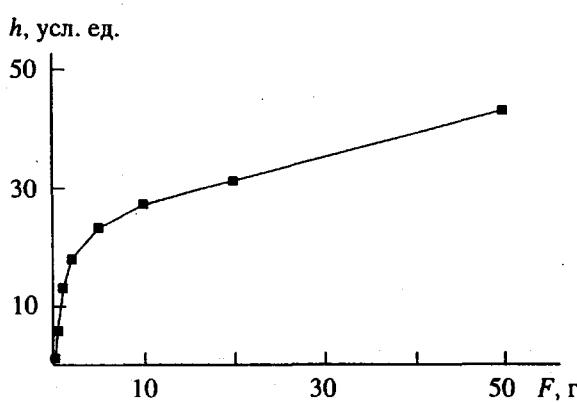


Рис. 4. Зависимость величины смещения штока  $h$  от нагрузки  $F$  при ТМА линейного ПБ с  $M = 2.2 \times 10^4$ .

сетчатого полимера. Таким образом, задача, на первый взгляд, выглядит довольно простой: необходимо найти зависимость ширины плато высокоэластичности  $\Delta T = T_r - T_c$  от ММ.

Однако на самом деле при экспериментальном нахождении такой связи появляется ряд трудностей. Первая заключается в нахождении величины  $\epsilon_0$  кривой деформации полимера с бесконечно большой ММ. Очевидно, что это не простая задача, и решить ее можно, исследуя модельные образцы с узким ММР и большой ММ в широкой температурной области плато высокоэластичности. Обнадеживающим является то обстоятельство, что величина деформации (податливости) полимеров в области плато высокоэластичности весьма слабо зависит от температуры (естественно, для полимеров с узким ММР).

Основная же трудность связана с тем, что температурный переход от высокоэластического состояния к текению сильно зависит от ширины ММР. Видимо, поэтому в литературе обсуждаются несколько формул, определяющих связь  $\Delta T(M)$  – от формулы Каргина–Слонимского до предложенной в работе [15].

Для полимеров с узким ММР этот переход выглядит достаточно резким, как, например, показано на рис. 7; следовательно, температуру перехода можно определить без большой ошибки. Использование таких полимеров позволяет получить калибровочный график, как это было сделано, например, в работах [15, 16]:

$$\ln M = A + BX/(1 + X), \quad (6)$$

где  $X = (T_r - T_c)/T_c$ , или

$$\ln M = A + B(1 - T_c/T_r) \quad (6a)$$

При этом  $A \approx 3$ , а  $B \approx 17$  [15].

В ряде случаев [10] оказались вполне применимыми уравнения, по форме аналогичные формуле Каргина–Слонимского:  $\lg M = 1.6 + 20\Delta T/(200 + \Delta T)$  для полярных и  $\lg M = 2.0 + 10\Delta T/(100 + \Delta T)$  для неполярных полимеров.

Следует отметить, что в последнем случае калибровочный график был построен следующим образом: из анализа дифференциальной кривой ММР, полученной методом ГПХ, минимальное и максимальное значения ММ, соответствующие этой кривой, сопоставляли со значениями температуры начала и конца релаксации того же

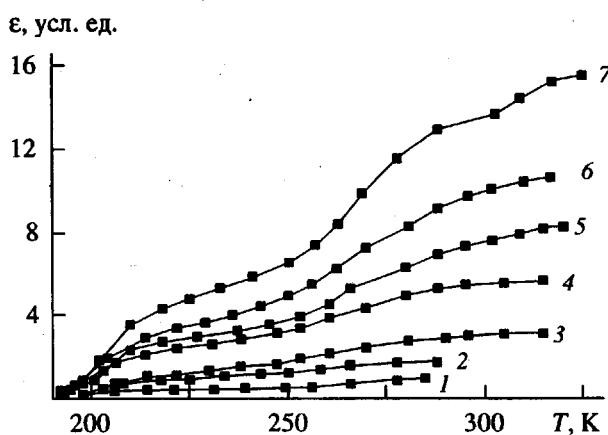


Рис. 5. Деформация сетчатого полимера (сшитого по концам олигобутадиена). Нагрузка на шток 1 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 50 (6) и 100 г (7).

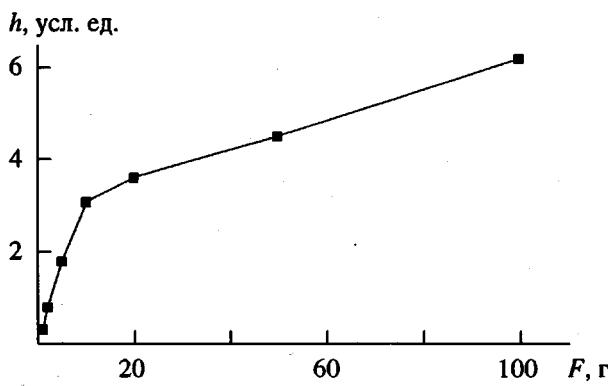


Рис. 6. Зависимость величины смещения штока  $h$  от нагрузки  $F$  при ТМА сшитого по концевым группам ПБ с  $M = 2.2 \times 10^4$ .

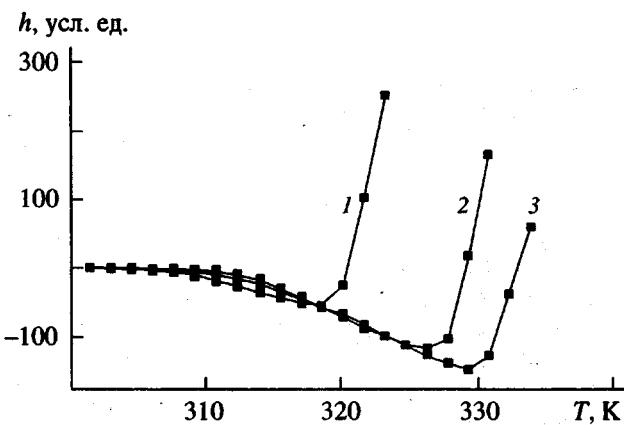


Рис. 7. Деформация полиоксиэтиленгликоля с  $M \times 10^{-3} = 1.5$  (1), 4.0 (2) и 12 (3).

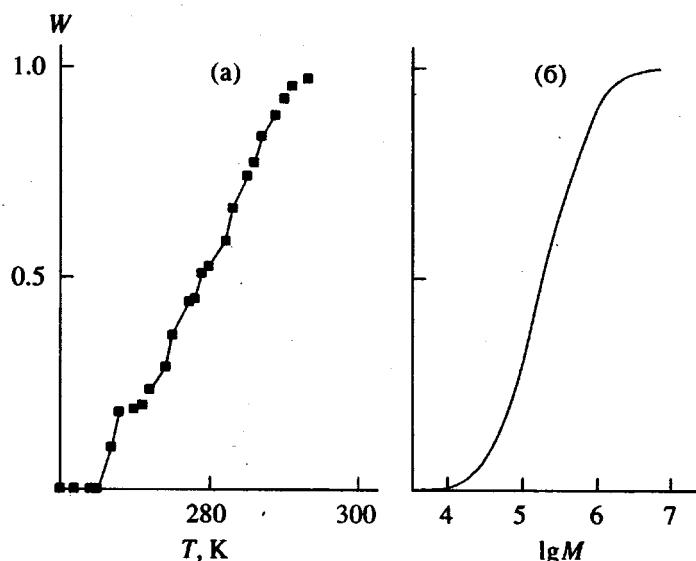


Рис. 8. Интегральные кривые ММР аморфного ПП [20], полученные методом ТМА (а) и ГПХ (б).

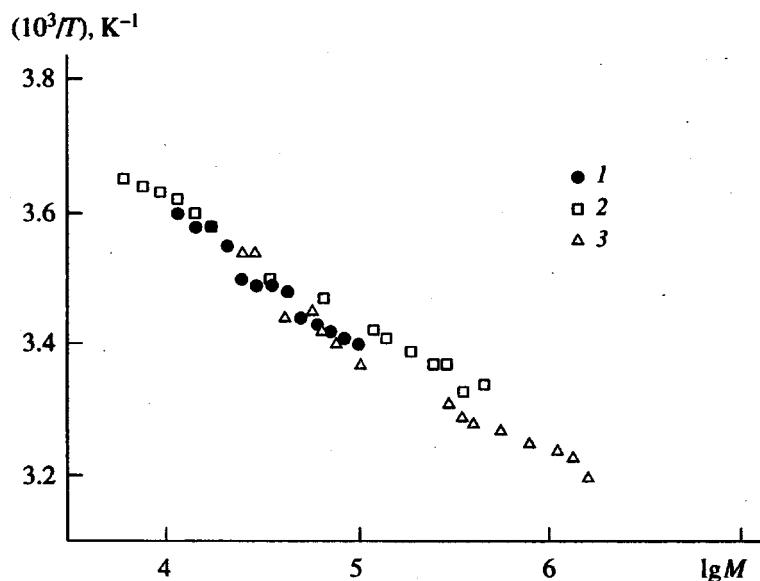


Рис. 9. Корреляция между ММ и температурой для аморфного ПП [20], как результат сопоставления интегральных кривых ММР, полученных методами ГПХ и ТМА.  $M \times 10^{-3} = 52$  (1), 189 (2) и 330 (3).

полимера. Как видно из рис. 8, это именно те области кривых распределения, где ошибка определения параметров наибольшая. Именно поэтому такой подход при нахождении калибровочной кривой вряд ли можно считать корректным.

Кроме того, круг полимеров, проанализированных в указанных выше работах, был достаточно узким: в основном ПБ и полиуретаны. Отсутствие четко охарактеризованных монодис-

персных образцов не позволило проверить применимость полученного соотношения для полимеров других типов.

К решению проблемы калибровки можно подойти иначе, если использовать полимеры с произвольным, но охарактеризованным ММР (например, с использованием ГПХ). Метод заключается в следующем.

Интегральную кривую ММР, по данным ГПХ, сравнивают с интегральной кривой, полученной методом ТМА и построенной в координатах  $\Phi(T) - (1 - T_c/T)$ . Сопоставляя величины ММ и температуры, соответствующие одному и тому же значению интегральной доли, можно найти соотношение между ММ и температурой, т.е. построить калибровочный график для широкого интервала ММ по одной кривой. Предложенная процедура иллюстрируется данными, приведенными на рис. 8. Использование для калибровки не двух, как в работе [10], а целого набора точек, позволяет минимизировать ошибку при сопоставлении величин ММ и соответствующих температур.

На рис. 9 представлен калибровочный график, полученный на основании анализа данных по ММР трех образцов ПП [20], отличающихся по значениям средней ММ и ширины ММР. Как видно, все данные ложатся на довольно узкую полосу, которая может быть выражена линейным законом, аналогичным уравнению (6а).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализированы методические аспекты нового метода анализа ММР линейных и сетчатых аморфных полимеров с использованием результатов ТМА. Авторы полагают, что этот метод должен найти широкое применение, поскольку он дает возможность охарактеризовать ММР полимеров без использования каких-либо растворителей. Метод не требует разработки новой приборной базы, поскольку приборы ТМА широко распространены в исследовательской и инженерной практике. Метод обеспечивает достаточно высокую точность определения ММР и может быть особенно полезен для экспресс-характеристики ММР новых полимеров. Полученные результаты дают основание значительно расширить использование ТМА для характеристики структуры полимеров.

Авторы выражают благодарность Б.А. Розенбергу за полезное обсуждение работы в процессе ее написания, а также Т.И. Пономаревой и Е.Е. Альяновой за помощь в проведении эксперимента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Малкин А.Я., Тейшев А.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 175.
2. *Малкин А.Я., Тейшев А.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2230.
3. *Turninello W.H., Cudre-Mauroux N.* // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 20. P. 1496.
4. *McGrory W.J., Tuminello W.H.* // J. Rheology. 1990. V. 34. № 6. P. 867.
5. *Tuminello W.H.* // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 10. P. 645.
6. *Tuminello W.H.* // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. № 19. P. 1339.
7. *Wu S.* // Polym. Mater. Sci. 1984. V. 50. № 1. P. 43.
8. *Yu-T.-L.* // J. Macromol. Sci. B. 1992. V. 31. № 2. P. 175.
9. *Fleissner M.* // Makromol. Chem., Macromol Symp. 1992. V. 61. P. 324.
10. Пат. 1763952 Россия. 1993.
11. Пат. 2023255 Россия. 1994.
12. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. С. 239.
13. *Тейтельбаум Б.Я.* // Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
14. *Матвеев Ю.И., Аскадский А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 63.
15. *Ольхов Ю.А., Иржак В.И., Батурина С.М.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 849.
16. *Иржак Т.Ф., Варюхин С.Е., Ольхов Ю.А., Батурина С.М., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 671.
17. *Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 2. С. 179.
18. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1985.
19. *Timoshenko S., Goodier J.N.* // Theory of Elastisity. New York: McGraw-Hill, 1968.
20. *Альянова Е.Е., Бравая Н.М., Пономарева Т.И., Недорезова П.М., Цветкова В.И., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. (в печати).

## Thermomechanical Analysis for Determination of the Molecular Mass Distribution of Bulk Polymers

Yu. A. Ol'khov and V. I. Irzhak

*Institute of Problems in Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—Methodological aspects of using the thermomechanical analysis for determination of the molecular mass distribution of linear polymers and tie chains of cross-linked polymers in the bulk are considered. The possibilities offered by this method and applicability limits of this approach are demonstrated.