

高分子物玻璃化温度的测定——膨胀法

江之楨 王光祖 刘魯濱 李榮芳

(成都工学院塑料教研組)

高分子物由高弹状态向玻璃状态轉化时(或相反的轉化时)所处的温度称为玻璃化温度 T_g (Температура стеклования). 在此温度, 高分子物的許多性能, 如膨胀系数、比热、导热系数、密度、折光率、硬度、介电常数、弹性模量等, 均将发生突然的变化。高分子物在 T_g 以上才具有粘弹性能, T_g 以下則失去弹性变为脆硬物质。在多数情况下, T_g 代表材料的使用极限温度。对于橡胶来说, T_g 是最低工作温度; 对于塑料来说, T_g 是最高工作温度; 对于能形成纤维的高分子物而言, T_g 则为拉延过程中的一项重要性能指标。因此, 为了工业应用的需要, 研究高分子物的玻璃化温度的测定方法是具有重要实际意义的。

测定玻璃化温度的方法很多^[1-5], 其中最簡便的是膨胀計法^[6], 利用这种方法可在試样的

体积与温度的关系曲线上确定曲折点(T_g)。对于大多数高分子物来说, 試样体积与温度的关系曲线的曲折很明显, 极易确定。但应注意高分子物中是否含有单体、溶剂或增塑剂, 这些物质的存在可使 T_g 值剧烈下降。此外, 外界环境的应力, 以及加热(或降温)的快慢等, 亦能影响 T_g 的测定值。

用来测定 T_g 的膨胀計系由四个部分构成(图 1)。

测定 T_g 的程序: 1) 制备高分子物試样; 2) 將試样装入試样管, 并用水銀充滿試样管与充填毛细管 B 使达一定高度(一般可采用酒精、酒精和水, 以及在試驗条件下不凝固也不溶解高分子物試样的其他液体作填液); 3) 在不同温度下測量試样的体积, 并用作图方法找出 T_g 。

高分子物試样的制备方法: 將粉末状高分子物預先經過干燥, 然后压成錠片, 片的直径为 15 毫米, 重約 1 克。压制温度与单位压力的确定, 以保証高分子物粉末能熔融成为不含空气泡的均匀体为宜。將压制好的錠片破碎或切成小块(小块越大越好)装入試样管中。

試样管中装入試样后, 接上毛细管并安装于簡易支架上, 然后按图 1 联接好三通管及水銀漏斗。整个装置通过真空管路与真空泵相接

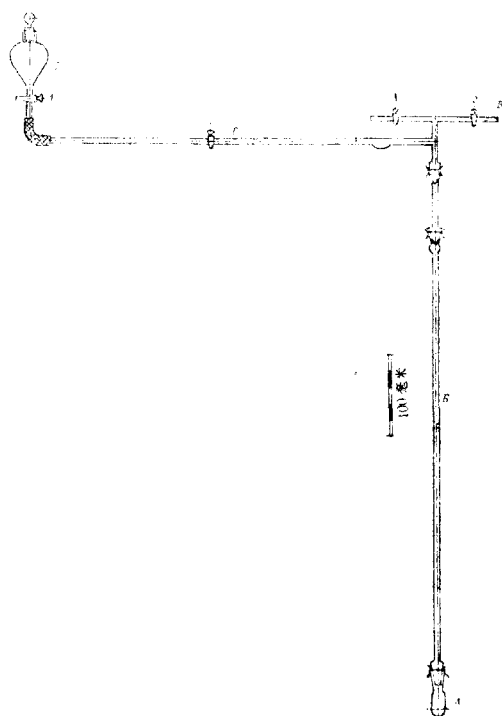


图 1

- A: 装高分子物的試样管;
- B 与 C: 厚壁均匀毛细管, C 管内径为 1.5—2 毫米, B 管为刻度管(或以坐标紙貼于管后支架上代替刻度)内径为 0.7—1 毫米;
- C: 带有两个旋塞的三通管;
- D: 水銀漏斗, 容积約为 150 毫升。

(真空管路連接于三通管的一端)。旋塞 2 与 4 关闭后,借助于真空泵使試样管与毛細管中的压力減至 1~2 毫米汞柱。然后,关闭旋塞 1,水銀即經旋塞 3 与 4 緩緩进入試样管与毛細管 B,至 B 管中水銀高度約为 50 毫米时,立即关闭旋塞 3。充水銀时,应注意勿使空气泡留于試样管中,因气泡的存在会影响所測結果的准确性。

試样管与部分毛細管为水銀充填后,打开旋塞 2 使其与大气相通,然后按下法測定体积与溫度关系。

將膨脹計的試样管部分放入恆溫器中,逐步加热,以每分鐘上升 1°C 的加热速度連續升溫 5 分鐘,繼持恆溫 5 分鐘后,隨即讀出毛細管内水銀柱高度并記載当时的溫度。如此重复操作,直到体积与溫度的关系曲線上出現曲折为止。測定完毕后,將試样管与毛細管拆开并将水銀傾回漏斗中。

应用所測数据,在坐标紙上作出所測試样的体积与溫度关系曲綫(图 2)。曲綫上的曲折处即为所測高分子物的玻璃化溫度 (T_c)。

如果 T_c 的值預先有所估計就可以在稍低于 T_c 值时开始讀水銀柱的高度,这样可以节省測定所需的时间。

为簡化设备及操作手續,我們將膨脹計簡化为 A, B 两个构成部分。只需預先将水銀充滿試样管 A,随着將毛細管 B 小心插入 A 内,并保證磨口玻塞緊密縫合,这样,水銀既充滿 A 并达 B 管一定高度,适合測定要求。經過多次試驗,測定結果良好。

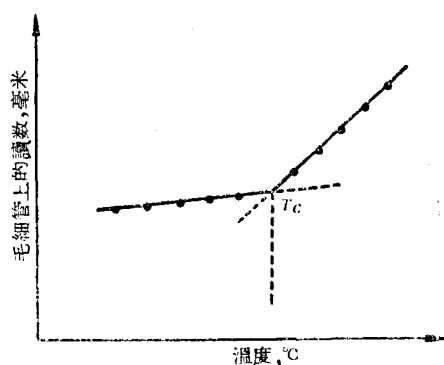


图 2

参 考 文 献

- [1] F. C. Hahn, M. L. Macht, and D. A. Fletcher, Ind. Eng. Chem., **36**, 279 (1944).
- [2] A. H. Scott, J. Research Natl. Bur. Standards, **14**, 99 (1935).
- [3] A. Schallamach, Proc. Phys. Soc. (London), **53**, 214 (1941).
- [4] R. H. Wiley and G. M. Brauer, J. Polymer Sci., **3**, 455, 647, 704 (1948).
- [5] K. H. Meyer and C. Ferri, Helv. Chem. Acta, **18**, 570 (1935).
- [6] A. S. T. M. Standards, 1955, Part 6, pp. 268—271.

附注 本文系由苏联专家安·費·尼古拉耶夫指导的专业实验內容之一編写成的。