

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический
университет

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ МЕТОД
ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

***Методические указания к лабораторному практикуму
по химии и физике полимеров***

С о с т а в и т е л и: **А.П. Белокурова**
 В.А. Бурмистров
 Т.А. Агеева

Иваново 2006

Составители: А.П. Белокурова, В.А. Бурмистров, Т.А. Агеева

УДК 678.01: 53: 544 (072)

Термомеханический метод исследования полимеров: Методические указания к лабораторному практикуму по химии и физике полимеров / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.; Сост. А.П. Белокурова, В.А. Бурмистров, Т.А. Агеева. – Иваново, 2006.- 36 с.

В методических указаниях показаны возможности применения термомеханического метода для исследования полимеров, рассматривается возможность определения температур стеклования и текучести полимеров, влияние пластификаторов на температуру стеклования и текучести. На основании метода групповых вкладов предлагается рассчитать температуру стеклования и плавления полимеров.

Предназначены для студентов дневного и заочного обучения.

Рецензент

кандидат химических наук **А.К. Кузнецов**
(ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Физико-механические свойства полимеров	5
Лабораторные работы	23
Контрольные вопросы	29
Приложения	31
Список литературы	35

ВВЕДЕНИЕ

Использование полимеров в различных отраслях техники и в быту обусловлено наличием у них определенного комплекса потребительских свойств и, прежде всего физических. Так, для полимерных композиционных материалов, пленок очень важным является сочетание высокой механической прочности и сохранение ее в условиях внешних воздействий. Применение полимеров в качестве электроизоляционных материалов предопределяет наличие у них необходимого комплекса диэлектрических характеристик. Полимерные материалы, которые используются в качестве защитных покрытий и гидроизоляции, должны иметь хорошую атмосферостойкость и водонепроницаемость.

Для решения задач, связанных с переработкой полимеров в изделия, требуется знание физических и физико-химических свойств полимеров в широком диапазоне температур и различных внешних воздействий. Очень важными являются теплофизические характеристики полимеров. Для того, чтобы оценить температурный интервал эксплуатации полимеров и материалов на их основе, необходимо знать температуру стеклования. Температурные режимы переработки полимеров существенно зависят от температуры текучести и термической устойчивости полимера.

Физические свойства полимеров определяются их химическим строением, природой и характером атомов и групп, образующих повторяющиеся звенья цепи, а также порядком соединения этих звеньев, структурой макромолекул. От наличия того или иного типа упорядочения в полимере, надмолекулярной структуры будут зависеть его механические, оптические, диэлектрические и другие характеристики.

В данном лабораторном практикуме рассматриваются теоретические вопросы, связанные с теплофизическими характеристиками полимеров, информация о которых необходима при использовании полимерных материалов в различных отраслях промышленности, а также методы их определения.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полимеры обладают особыми механическими свойствами, принципиально отличающими их от низкомолекулярных твердых тел и жидкостей. Эти отличия обусловлены цепным строением и высокой молекулярной массой полимерных молекул. Длинноцепочечное строение макромолекул предопределяет специфику фазовых и агрегатных состояний полимеров, которые во многом отличаются от соответствующих состояний низкомолекулярных соединений.

Полимеры могут существовать в двух фазовых состояниях: аморфном и кристаллическом. Основным критерием для отнесения вещества к тому или иному фазовому состоянию является наличие определенного порядка в расположении частиц (структурных элементов) данного вещества.

Кристаллическое состояние полимеров характеризуется наличием областей с дальним трехмерным порядком в расположении атомов и молекул. Размеры этих областей (кристаллитов) в десятки и сотни раз превышают размеры звена цепи и в то же время меньше контурной длины макромолекулы, одна и та же цепь может проходить через несколько кристаллических областей. Кристаллическая фаза в полимерах никогда не распространяется на весь объем, и степень кристалличности для реальных полимеров составляет, как правило, 20-80 %.

Аморфное состояние характеризуется наличием областей с ближним порядком в расположении отдельных звеньев, размеры которых гораздо меньше контурной длины цепи и в которых упорядоченность по мере удаления от произвольно выбранной точки резко уменьшается.

Агрегатные состояния тел различаются по характеру теплового движения частиц (кинетических элементов), образующих эти тела, и плотностью их упаковки. В отличие от низкомолекулярных соединений, в газообразном состоянии полимер не может находиться, т.к. гораздо легче разорвать цепи макромолекул на отдельные фрагменты, чем преодолеть суммарные силы межмолекулярного взаимодействия. Полимерные цепи имеют громадную длину и большое количество межмолекулярных связей между соседними цепями, поэтому без разложения полимера перевести его в газообразное состояние не удается.

Кристаллические полимеры находятся в твердом агрегатном состоянии. Аморфные полимеры могут находиться в твердом (стеклообразном) и жидком агрегатных состояниях.

Аморфные полимеры в зависимости от температуры могут существовать в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В стеклообразном состоянии происходит колебательное движение атомов и групп атомов, образующих макромолекулы, около положений равновесия. В температурной области стеклообразного состояния энергия теплового движения недостаточна для перемещения отдельных участков макромолекул относительно друг друга, поэтому форма макромолекул и их взаимное расположение практически не изменяются во времени. Соответственно при малых нагрузках в стеклообразном состоянии у полимеров наблюдаются лишь небольшие упругие деформации. Упругая деформация связана с деформируемостью межатомных и межмолекулярных связей и валентных узлов, она описывается уравнением Гука, которое для одноосного сжатия может быть записано

$$\sigma_n = E \varepsilon_n \quad (1)$$

где σ_n – нормальное напряжение, ε_n – деформация в продольном напряжении, E – модуль упругости.

Упругая деформация возникает в веществе мгновенно после приложения постоянного механического усилия и сразу же исчезает после его снятия. Это полностью обратимая деформация.

При повышении температуры и интенсивности колебательных движений атомов и групп, составляющих макромолекулы, появляется колебательная подвижность более крупных участков макромолекул – сегментов. Появление сегментальной подвижности делает возможным конформационные переходы макромолекул, что обуславливает более резкое изменение с температурой плотности, теплоемкости, теплопроводности и других свойств, а также появление у полимера новых качеств, в частности, способности к большим обратимым деформациям, называемым эластическими или высокоэластическими. Поэтому при достижении температуры, при которой начинается сегментальная подвижность и связанная с ней высокоэластическая деформация, аморфный полимер переходит из твердого стеклообразно-

го в высокоэластическое состояние. Это состояние характерно только для полимеров, причем для полимеров с достаточно высокой гибкостью цепей; у жесткоцепных полимеров оно не проявляется.

Как и упругая, высокоэластическая деформация является обратимой, однако, в отличие от первой, ее восстановление протекает не мгновенно, а во времени.

Дальнейшее повышение температуры способствует более интенсивному движению сегментов, становятся возможными взаимные перемещения макромолекул под действием нагрузки, появляется способность к течению. Это свидетельствует о переходе полимера из высокоэластического состояния в жидкое, текучее. Вследствие высокой вязкости жидких полимеров это состояние принято считать вязкотекучим. В вязкотекучем состоянии реализуется подвижность всех трех кинетических элементов: отдельных атомов и групп, сегментов и макромолекул, развивающаяся деформация является необратимой.

Линейные аморфные полимеры могут находиться в трех указанных физических состояниях и переходить из одного в другое при изменении температуры. Переходы из одного физического состояния в другое осуществляются в пределах одной аморфной фазы, поэтому температуры этих переходов не являются четко фиксированными, а характеризуются определенным интервалом. Соответствующие температуры переходов из стеклообразного состояния в высокоэластическое и из высокоэластического в вязкотекучее получили название температура стеклования T_c (или T_g) и температура текучести T_t (или T_f). Как было указано выше, T_c и T_t являются важными теплофизическими характеристиками полимеров, так как позволяют оценить температуры эксплуатации и переработки полимеров.

Для определения физических состояний и границ их существования, температуры стеклования и температуры текучести применяются различные методы. Для этих целей можно использовать температурную зависимость любого свойства, связанного с тепловым движением, например, изменение удельного объема, удельной теплоемкости, тангенса угла диэлектрических потерь, коэффициента диффузии, коэффициента газопроницаемости, величины деформации и др.

В методическом пособии подробно не рассматривается часть перечисленных методов, но указывается характер изменения свойств в зависимости от температуры, позволяющей оценить T_c .

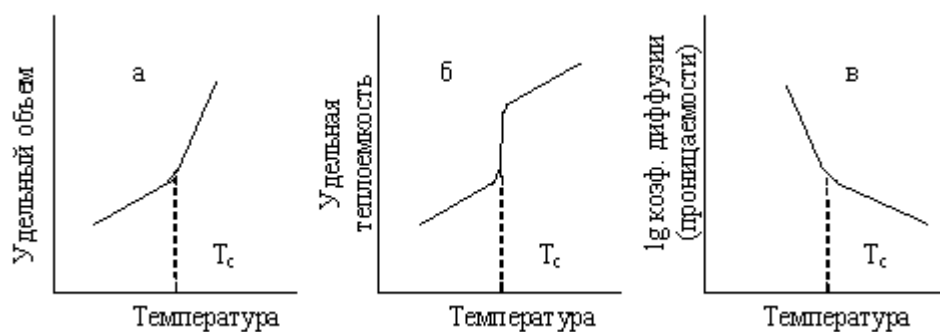


Рис. 1. Температурная зависимость удельного объема (а), удельной теплоемкости (б), коэффициента диффузии или проницаемости (в)

Одним из наиболее распространенных методов экспериментального определения температуры стеклования и температуры текучести является термомеханический метод. Этот метод был разработан В.А. Каргиным и Т.И. Соголовой. Термомеханический метод основан на определении величины деформации в зависимости от температуры, при этом характер прилагаемой нагрузки может быть различным: нагрузка может быть постоянно действующая или периодически прилагаемая на определенный промежуток времени, при этом фиксируется деформация полимерного тела при каждой температуре и выбранном времени действия силы. Чаще всего используется стандартная скорость роста температуры, величина которой составляет от 1,5 до 4 град/мин.

Зависимость деформации аморфного полимера от температуры, получившая название термомеханической кривой, схематически представлена на рис.2

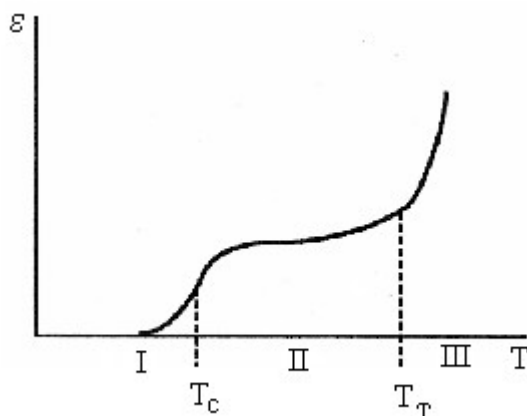


Рис. 2. Термомеханическая кривая аморфного полимера: I – стеклообразное состояние полимера; II – высокоэластическое состояние полимера; III – вязкотекучее состояние полимера

Первый подъем на термомеханической кривой связан с переходом полимера из твердого стеклообразного состояния в высокоэластическое. В высокоэластическом состоянии полимер обладает способностью к развитию больших обратимых деформаций под действием небольшой силы. При дальнейшем нагревании резкое увеличение деформации связано с появлением вязкотекучего состояния, при котором характерно вязкое течение полимерного вещества.

Во всех трех физических состояниях полимер может находиться только в том случае, если его молекулярная масса достаточно велика. Если молекулярная масса полимера мала, он из стеклообразного состояния переходит непосредственно в вязкотекучее (рис.3).

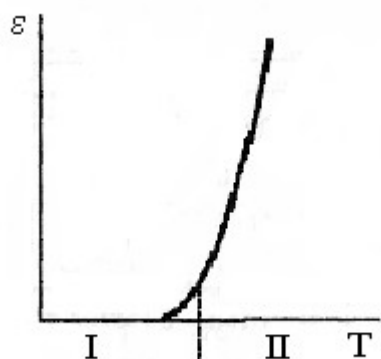


Рис. 3. Термомеханическая кривая полимера с малой молекулярной массой: I – стеклообразное состояние полимера; II – вязкотекучее состояние полимера

Необходимо определить, с какой молекулярной массы полимер начинает обнаруживать высокоэластическое состояние. Для этого целесообразно рассмотреть серию термомеханических кривых (ТМК) полимергомологов различной молекулярной массы, приведенных на рис.4.

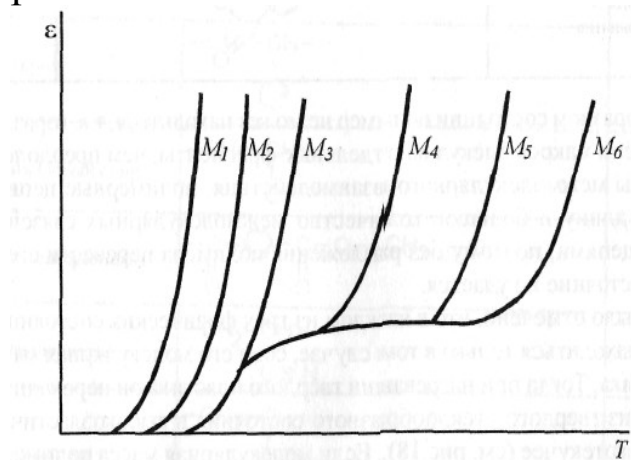


Рис. 4. Схематическое изображение ТМК полимеров различной молекулярной массы:
 $M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6$

Из рис. 4 видно, что с ростом молекулярной массы температура стеклования полимера вначале растет, а затем практически перестает изменяться. Та молекулярная масса, с которой перестает наблюдаться это изменение, и является молекулярной массой механического (кинетического) сегмента. С этой молекулярной массы полимер начинает проявлять высокоэластическое состояние. Это вполне понятно, так как сегмент и есть тот отрезок макромолекулы, концы которого могут перемещаться независимо друг от друга. Если макромолекула имеет длину большую, чем протяженность сегмента, тепловое движение может осуществляться лишь в отдельных ее местах, не затрагивая макромолекулы в целом. Это приводит к появлению больших обратимых деформаций без приложения существенных механических усилий. Это и есть высокоэластическое состояние.

Если молекулярная масса полимера превосходит величину сегмента, то дальнейшее ее увеличение не может привести к росту температуры стеклования, так как движение сегментов, как отдельных частей макромолекул уже может вполне проявляться.

Температура текучести полимера возрастает с увеличением молекулярной массы, поскольку течение есть не что иное, как перемещение отдельных макромолекул относительно друг друга как целого. Чем больше длина макромолекулы, тем больше энергии необходимо затратить, чтобы вызвать течение. Поэтому температура текучести все время растет с увеличением молекулярной массы.

Сшитые аморфные полимеры при небольшом числе поперечных связей между макромолекулами характеризуются термомеханической кривой, приведенной на рис. 5.

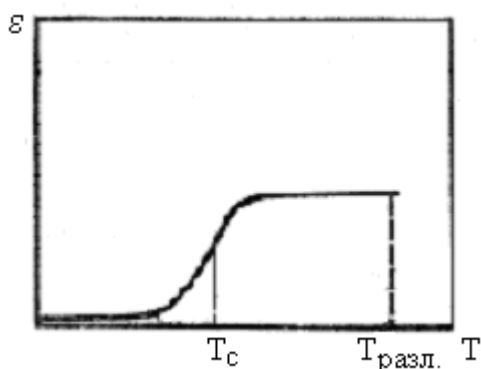


Рис. 5. Термомеханическая кривая сшитого аморфного полимера

Узлы сетки препятствуют относительно перемещению центров тяжести полимерных цепей. В сшитом полимере вязкотекучее состояние отсутствует, и высокоэластическая деформация проявляет-