

X.203

Московский Государственный Университет
им. М.В.Ломоносова
Химический факультет
Кафедра высокомолекулярных соединений

А.В.Ефимов, А.Л.Вольнский, М.И.Бавалкав

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ
К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
ПО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ
ПОЛИМЕРОВ

Москва-1983

Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
Кафедра высокомолекулярных соединений

Утверждено учебно-методической комиссией
кафедры высокомолекулярных соединений

А.В.Ефимов, А.Л.Волынский, М.И.Банацкая

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
ПО ФИЗИКО - МЕХАНИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ПОЛИМЕРОВ

Под редакцией
чл.-корр.АН СССР
В.А.Кабанова

Москва - 1989

Методические разработки и практические работы по физико-механическим свойствам полимеров охватывают материал по основным закономерностям термодинамики и релаксационным характеристикам процессов деформации высокомолекулярных соединений. Рассмотрены современные представления о физических и фазовых состояниях полимеров, а также о переходах полимеров из одного фазового (или физического) состояния в другое.

Выполнение практических задач, предлагаемых в экспериментальной части разработок, знакомит студентов с особенностями физико-механического поведения полимеров по сравнению с низкомолекулярными соединениями.

Теоретическая часть

1. Фазовые и физические состояния полимеров.....	5
2. Вискоэластическое состояние аморфных полимеров.....	11
3. Релаксационные свойства аморфных полимеров в высокоэластическом состоянии.....	17
4. Вязнотекучее состояние аморфных полимеров.....	27
5. Стеклообразное состояние аморфных полимеров....	30
6. Механические свойства кристаллических полимеров.....	35

Экспериментальная часть

Работа 1. Изучение термомеханических свойств полимеров.....	37
Работа 2. Изучение термомеханических свойств полимеров методом свободно-затухающих колебаний...	40
Работа 3. Изучение механических свойств кристаллических и аморфных полимеров методом динамометрии.....	43
Работа 4а. Изучение релаксационных явлений в полимерах.....	45
Работа 4б. Изучения явлений гистерезиса в полимерах.....	49
Литература.....	51

Теоретическая часть

Полимерные тела обладают особыми механическими свойствами, принципиально отличающими их от обычных ("низкомолекулярных") твердых тел и жидкостей. Особенности механических свойств обусловлены цепным строением и высокой молекулярной массой полимерных молекул. Эти особенности в свою очередь в основном обуславливают важнейшие практические применения полимерных материалов в качестве каучуков, пластмасс, волокон, пленок и лако-красочных покрытий.

I. Фазовые и физические состояния полимеров

Полимеры могут существовать в двух фазовых состояниях — аморфном и кристаллическом. В свою очередь аморфные полимеры могут существовать в трех, так называемых, физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. С каждым из этих состояний связаны определенные комплексы механических свойств. Полимерное тело переходит из одного физического состояния в другое при изменении температуры.

Переходы полимеров из одного состояния в другое удобно регистрировать с помощью термомеханического метода исследования, который дает зависимость величины деформации тела от температуры при действии на него постоянной нагрузки в течение определенного промежутка времени (термомеханическая кривая).

Термомеханическая кривая для обычного кристаллического тела представлена на рис. I. В области температур, меньших температуры плавления ($T_{пл}$) кристаллов, деформация мала и обратима, т.е. тело является твердым. В области температур,

больших T_g кристаллов, деформация резко увеличивается и становится необратимой, что соответствует превращению твердого кристаллического тела в подвижную жидкость.

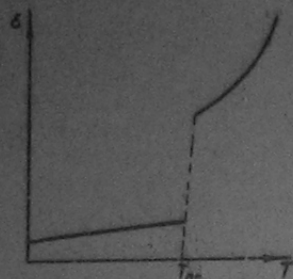


Рис.1. Термомеханическая кривая низкомолекулярного кристаллического тела.

и в случае кристаллических тел. Таким образом, в аспекте механических свойств застывающие аморфные тела ведут себя подобно твердым кристаллическим телам, но переход твердого стеклообразного состояния в жидкое (вязко-текучее) в отличие от кристаллических тел, происходит в относительно широком температурном интервале. Внутри этого интервала определяется некоторая условная температура, получившая название температуры стеклования (T_g).

В случае линейных аморфных полимеров термомеханическая кривая приобретает более сложный характер (рис.3). Между температурными областями стеклообразного (область I) и вязко-текучего (область III) состояний появляется еще одна температурная область, в которой полимерное тело находится в особом вискоэластическом состоянии, т.е. способно к

Для обычной стеклующейся жидкости (глицирин, аморфные олигосты, канцлерол) характер термомеханической кривой несколько иной. Величина деформации увеличивается при нагревании монотонно и непрерывно в соответствии с непрерывным уменьшением вязкости с ростом температуры (рис.2). При низких температурах, когда вещество находится в стеклообразном состоянии, деформации малы и обратимы, как

развитию очень больших (до тысяч процентов) обратимых деформаций, характеризующихся очень малыми значениями модуля упругости (в 10^4-10^5 раз меньшими, чем у обычных твердых тел).

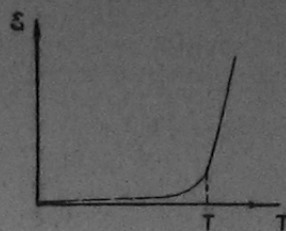


Рис.2. Термомеханическая кривая стеклующейся низкомолекулярной жидкости.

Высоковискоэластическое состояние возможно только для тел, построенных из полимерных молекул, а его возникновение связано с проявлением их гибкости. Характер теплового движения макромолекул в различных температурных интервалах неодинаков. В температурной области стеклообразного состояния энергия теплового движения недостаточна для перемещения отдельных участков макромолекул относительно друг друга. Поэтому форма

макромолекул и их взаимное расположение при этом не изменяются. Соответственно, при малых нагрузках, (при которых упругая

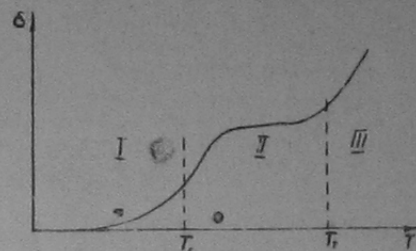


Рис.3. Термомеханическая кривая аморфного полимера.

апергия, нарастающая в объеме образца порядка объема сегмента, пренебрежимо мала по сравнению с энергией активации сегментальной диффузии) в стеклообразном состоянии у полимерных тел наблюдаются лишь небольшие, по сравнению с высокоэластическими, обратимые деформации.

По достижении температуры стеклования подвижность звеньев макромолекулы, весьма ограниченная в области стеклообразного состояния, значительно возрастает. В результате за время нагружения становится возможным перемещение отдельных участков цепей и изменение формы макромолекул. Внешняя сила придает этим изменениям направленный характер и вызывает тем самым значительные деформации образца.

При еще более высоких температурах за время нагружения успевает произойти не только изменение формы макромолекул и отдельных их частей, но и заметное перемещение макромолекул как целого (их центров тяжести) друг относительно друга под действием внешней силы. Последнее приводит к развитию необратимой деформации полимерного тела, т.е. к течению. Температура, при которой наряду с обратимой высокоэластической становится значительной и необратимая деформация, определяется как температура текучести.

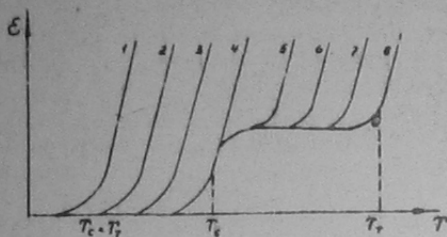


Рис. 4. Термомеханические кривые ряда линейных полимергомологов. Возрастание номера кривой соответствует увеличению степени полимеризации

На рис. 4 представлено семейство термомеханических кривых для образцов различных членов полимергомологического ряда. Из рисунка видно, что низкомолекулярные полимергомологи могут находиться только в двух состояниях: стеклообразном и вязкотекучем, (иными словами их T_c и T_t совпадают). При некотором значении молекулярной массы (степени полимеризации) температура перехода расщепляется на T_c и T_g , т.е. возникает высокоэластическое состояние и соответственно на термомеханической кривой появляется три описанных выше участка. При дальнейшем увеличении молекулярной массы полимера T_c остается постоянной, а T_g продолжает увеличиваться. Следовательно, интервал $T_g - T_c$, характеризующий протяженность температурной области высокоэластического состояния для данного полимера тем больше, чем больше его молекулярная масса.

Прекращение роста T_c в полимергомологическом ряду и возникновение высокоэластичности обусловлено гибкостью макромолекул. Действительно, подвижность отдельных участков (сегментов) гибкой цепной молекулы не будет зависеть от ее полной длины, если только последняя значительно больше длины этих участков.

Постоянное повышение T_g по мере роста степени полимеризации полимера объясняется тем, что переход в вязкотекучее состояние связан с перемещением молекул полимера в целом; поэтому, естественно, что чем больше длина макромолекулы, тем больше требуется элементарных актов диффузии для перемещения ее центра тяжести на данное расстояние за некоторый произвольно выбранный промежуток времени.

Термомеханические кривые, представленные на рис. 3 — 4, отражают зависимость деформируемости линейных аморфных полимеров от температуры.

Сшитый аморфный полимер, (если число химических поперечных связей между макромолекулами велико) характеризуется термомеханической кривой, представленной на рис. 5. Узлы сетки препятствуют относительному перемещению центров тяжести полимерных цепей. Поэтому вязкое течение не наблюдается

даже при высоких температурах и полимер "не замечает" T_g . Температурная область высокоэластичности расширяется и её верхней границей становится температура химического разложения полимера ($T_{разл.}$) (рис.5).

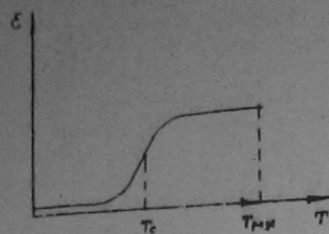


Рис.5. Термомеханическая кривая расплавленного кристаллического полимера

из стеклообразного состояния в высокоэластическое на механических свойствах материала в целом сказывается слабо. Существенные изменения свойств полимеров наблюдаются в области температуры плавления. При температуре плавления кристаллическая фаза полимера плавится, деформируемость образца резко возрастает. Если молекулярная масса полимера сравнительно невысока, так что его T_g оказывается ниже $T_{пл}$, то при плавлении он сразу переходит в вязкотекучее состояние (рис.6, кривая 2). При достаточно высоких молекулярных массах T_g может оказываться выше $T_{пл}$. Тогда между $T_{пл}$ и T_g на термомеханической кривой наблюдается плато высокоэластичности (рис.6, кривая 1).

Температурные интервалы определенных фазовых и физических состояний, определяют комплекс механических свойств и соответственно области практического применения полимера. Так, полимеры, находящиеся при комнатной температуре в кристаллическом

(фазовом) или аморфном полимеры в стеклообразном (физическом) состоянии могут быть использованы в качестве пластинок для

высокоэластичных материалов. Аморфные полимеры, находящиеся при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии, могут применяться в качестве каучуков для получения резиновых изделий. В вязкотекучем состоянии обычно осуществляют переработку (формование) полимеров в изделия.

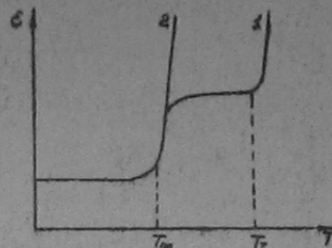


Рис.6. Термомеханические кривые кристаллических полимеров

2. Высокоэластическое состояние аморфных полимеров.

Термодинамика высокоэластической деформации. Способность к равновесию больших обратимых (высокоэластических) деформаций — уникальное свойство полимерных материалов. Это свойство удобно иллюстрировать, пользуясь зависимостью деформации ϵ от прикладываемого напряжения σ , так называемой деформационно-прочностной кривой (рис.7).

Максимальное обратимое удлинение типичных каучуков может достигать тысячи и более процентов. Величина модуля упругости каучука (отношение σ/ϵ в области небольших деформаций, где соблюдается закон Гука) составляет порядка 10^7 дин/см². Для сравнения заметим, что модуль упругости типичных "низкомолекулярных" твердых тел лежит в области 10^{10} дин/см², а в наиболее

ная обратимая деформация резко превышает 1 %.

Для того, чтобы понять природу высокоэластичности, необходимо прежде всего рассмотреть изменения термодинамических

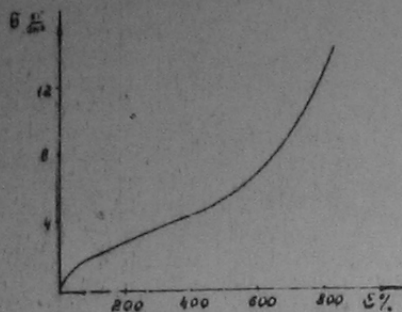


Рис. 7. Деформационно-прочностная кривая натурального каучука.

состояния U складывается из количества тепла dQ , подводимого к системе извне, и величины работы dA , совершенной над системой. Следовательно:

$$dU = dQ + dA \quad (1)$$

Из второго закона термодинамики следует, что в обратимом процессе

$$dQ = Tds \quad (2)$$

Работа, затрачиваемая при растяжении образца на величину $d\ell$, в общем случае равна:

$$dA = f d\ell - p dV \quad (3)$$

где dV - изменение объема образца при растяжении, p - внешнее давление.

функций состояния полимера при его высокоэластической деформации. Из общих соображений можно вывести, например, соотношения между длиной образца (ℓ) растягивающей силой (f) и температурой (T) с одной стороны и его внутренней энергией $-U$ и энтропией S с другой.

Согласно первому закону термодинамики изменение внутренней энергии

Изменение объема высокоэластических тел при деформации крайне незначительно и при давлении порядка атмосферного, член $p dV$ меньше, чем $f d\ell$ в $10^3 - 10^4$ раз. Следовательно, им можно пренебречь, учитывая, что в изотермических условиях изменение свободной энергии связано с изменением внутренней энергии и энтропии соотношением:

$$dF = dU - T dS \quad (4)$$

и комбинируя уравнения (1) - (4), получим:

$$dF = f d\ell = dU - T dS \quad (5)$$

$$\text{или } f = \left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_{T,V} \quad (6)$$

Таким образом, действующая на образец сила в общем случае приводит как к изменению внутренней энергии, так и к изменению энтропии тела. Соотношение (6) дает возможность экспериментальной оценки энергетического и энтропийного вклада в деформацию. Действительно, из уравнения (6) получаем:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_{T,V} = f; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\ell,V} = -S \quad (7)$$

Пользуясь свойством частных производных, функция, имеющей полный дифференциал, можно записать:

$$\frac{\partial}{\partial \ell} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\ell,V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_{T,V} \quad (8)$$

т.е. $-\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\ell,V}$, после подстановки в (6), получим:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\ell,V} \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что измеряя величину равновесной силы в зависимости от температуры при различных степенях удлинения, можно оценить энергетический $f_u = \left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_{T,V}$ и энтропийный $f_s = -T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\ell,V}$ вклады в упругую силу при деформации исследуемого материала. На рис. 8, представленные экспериментальные результаты, полученные для слабоэластического натурального каучука. Как видно из рис. 8 основной вклад в равновесную эластическую силу вносит член f_s , в то время как энергетический член f_u весьма мал и практически не изменяется до сравнительно больших значений удлинения. Такое поведение резко отличает полимеры в высокоэластическом

отстоящие от низкомолекулярных твердых тел, деформации которых в первую очередь сопровождается изменением внутренней энергии. В термодинамическом аспекте деформация высокоэластических тел аналогична сжатию газов.

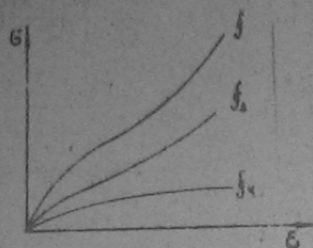


Рис. 6. Зависимость упругой силы f от энергетической f_e и энтропийной f_s составляющей от степени растяжения натурального каучука при 20°C .

соединенной цепи, отдаленные звенья которой подвергаются хаотическому тепловому движению. Статистический расчет функции распределения расстояний между концами достаточно многозвенной свободно-соединенной цепи, т.е. вероятности того, что для цепи, один из концов которой закреплён в произвольной точке, другой конец находится в элементарном объеме $d\Omega$, отстоящем от этой точки на расстоянии z , приводит к функции распределения Гауова:

$$W(z)d\Omega = A e^{-\frac{3z^2}{2Nl^2}} d\Omega \quad (10)$$

где ν и A выражаются через параметры, характеризующие макромолекулу:

$$\nu = \left(\frac{3}{2Nl^2}\right)^{\frac{3}{2}}; \quad A = \left[\frac{3}{2\pi Nl^2}\right]^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi$$

где N — число звеньев, l — длина звена. Величина $W(z)d\Omega$ естественно, пропорциональна термодинамической вероятности цепи, т.е. числу возможных её конформаций при данном расстоянии между концами. Подставляя (10) в выражение Больмана, получаем для энтропии макромолекулы:

$$S = k \ln W(z) = k \ln A - \frac{3}{2} k \nu^2 z^2 \quad (11)$$

где k — постоянная Больмана.

Поскольку при выводе функции распределения используем модель свободно-соединенной цепи, то автоматически предполагается, что изменение конформации макромолекулы не сопровождается изменением внутренней энергии. Отсюда следует, что при деформации свободно-соединенной цепи (например при растяжении) изменение её свободной энергии полностью обусловлено изменением её энтропии.

Исходя из этих представлений и используя приведенные выше термодинамические соотношения, можно найти связь между силой, приложенной к макромолекуле, и её удлинением:

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_T = -T \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)_T = 2kT \nu^2 z \quad (12)$$

Т.е., упругость полимерной цепи обусловлена уменьшением числа возможных конформаций цепи (т.е. уменьшением энтропии) при растяжении.

Из уравнения (12) следует, что макромолекула, у которой концы закреплены в определенных точках, подвергается действию силы направленной вдоль линии, соединяющей ее концы и стремящейся их сблизить. Эта сила пропорциональна расстоянию между концами цепи и температуре. Закон, описывающий деформацию клубков макромолекул, находящихся в высокоэластическом состоянии, содержит указание на то, что механизм деформации макромолекулярных клубков эластомеров принципиально отличен от механизма деформации кристаллических и стеклообразных материалов. Если в стеклообразных и кристаллических телах модуль упругости уменьшается с увеличением температуры, то в случае высокоэластических полимерных тел модуль упругости при повышении температуры растет. Это обусловлено тем, что

с ростом температуры увеличивается интенсивность теплового движения звеньев полимерной цепи совершенно так же, как увеличение давления разряженного газа при нагревании обусловлено увеличением интенсивности теплового движения его молекул.

Реальные полимерные материалы, эксплуатируемые в высокоэластическом состоянии, обычно представляют собой непрерывные сетки из сшитых друг с другом макромолекул.

Зависимость равновесного напряжения от деформации для такой сетки описывается уравнением:

$$\sigma = \frac{\rho}{M} RT (\lambda - \frac{1}{\lambda^2}) \quad (13)$$

где ρ - плотность полимера, M - молекулярная масса участка сетки, заключенного между двумя соседними узлами, λ - отношение длины растянутого образца к его первоначальной длине.

При малых относительных деформациях уравнение (13) преобразуется в уравнение:

$$\frac{\sigma}{E} = \epsilon = 3RT \frac{\rho}{M} \quad (14)$$

где E - равновесный модуль упругости каучука при растяжении.

Таким образом, кинетическая теория высокоэластичности, исходя из факта целого строения макромолекул, описывает принципиальные особенности механического поведения полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, в частности, экспериментально наблюдаемое возрастание равновесного модуля упругости каучуков при повышении температуры.

В то же время наличие внутри - и межмолекулярных взаимодействий в реальных полимерных телах обуславливает конечную скорость изменения формы цепных макромолекул. Поэтому на практике мы сталкиваемся не только с зависимостью деформаций каучуков и резины от величины приложенного напряжения, но и от времени.

3. Релаксационные свойства аморфных полимеров в высокоэластическом состоянии.

Согласно законам термодинамики всякий самопроизвольный процесс, переходящий в той или иной системе, приближает ее к состоянию равновесия. Однако, если сам переход имеет конечную скорость, то в процессе перехода можно зафиксировать ряд промежуточных неравновесных состояний. Явления, связанные с переходом системы из неравновесных состояний к равновесному, называются релаксационными.

Механические свойства любых реальных твердых тел, в том

числе и полимерных, носят релаксационный характер. Ниже приведены примеры проявления релаксационных свойств полимеров в высокоэластическом состоянии.

1) К образцу каучука приложено постоянное напряжение σ_0 . Если при этом процесс течения не происходит, то величине напряжения σ_0 соответствует определенная величина равновесной высокоэластической деформации $\epsilon_{равн}$. Однако, равновесная

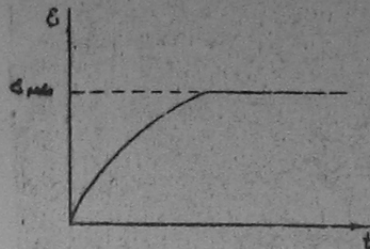


Рис. 9. Зависимость деформации полимера от времени под действием постоянного напряжения.

высокоэластическая деформация, соответствующая напряжению σ_0 , достигается не мгновенно. Как видно на рис. 9 равновесная деформация является верхним пределом, к которому во времена отрабатывается реальная деформация.

Таким образом, реальная высокоэластическая деформация

зависит не только от величины приложенного напряжения, но и от времени действия силы.

2) Образец полимера подвергают очень быстрой (практически мгновенной) деформации ε и закрепляют его в деформированном состоянии. В образце при этом возникает напряжение σ_0 , значительно превышающее равновесное напряжение $\sigma_{равн}$. Со временем в результате перегруппировки звеньев и изменения конформаций макромолекул напряжение в образце уменьшается. (рис. 10) Этот процесс называется релаксацией напряжения.

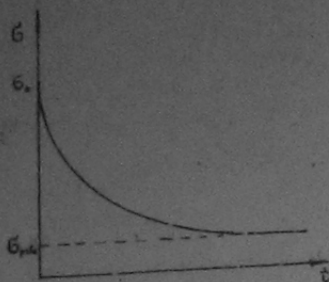


Рис. 10. Кривая релаксации напряжения каучука.

3) Образец полимера подвергают переменному напряжению, например, по синусоидальному закону $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$. В этом случае приложенное напряжение σ характеризуется двумя величинами - амплитудой - σ_0 и частотой - ω (или периодом $T = \frac{2\pi}{\omega}$). Под действием периодических напряжений в образце возникает периодическая деформация, также изменяющаяся по синусоидальному закону $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \varphi)$. Однако, синусоида деформации сдвинута по фазе относительно синусоиды напряжения на угол φ , как это показано на рис. 11. Возникновение разности фаз между напряжением и деформацией обусловлено релаксационными явлениями, вызывающими запаздывание изменений деформации по сравнению с соответствующими изменениями напряжения.

В случае простых релаксирующих систем оказывается, что

отклонение какой-либо измеряемой величины от равновесных значений уменьшается с течением времени по экспоненциальному закону $\Delta X = \Delta X_0 e^{-t/\tau}$, где (ΔX) и (ΔX_0) - отклонения

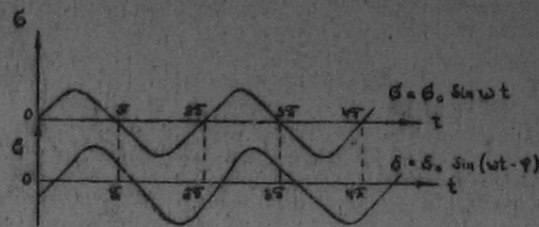


Рис. 11. Сдвиг фаз между напряжением и деформацией при циклическом нагружении полимера.

значений измеряемой величины от равновесного значения, взятые, соответственно, для начального и данного моментов времени. τ - постоянная для данной системы, называемая временем релаксации. Очевидно, что время релаксации характеризует скорость перехода системы в равновесное состояние. Так, представленную на рис. 9 зависимость деформации каучука от времени при приложении к нему постоянной нагрузки можно качественно описать уравнением $\varepsilon = \varepsilon_{равн} (1 - e^{-t/\tau})$, а процесс релаксации напряжения (рис. 10) уравнением $\sigma - \sigma_{равн} = (\sigma_0 - \sigma_{равн}) e^{-t/\tau}$.

В разных системах время достижения состояния равновесия различно. Например, скорости релаксационных процессов в жидкостях зависят, подобно вязкости жидкостей, от соотношения энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового движения. Чем выше вязкость жидкости, тем медленнее протекают соответствующие релаксационные процессы, т.е. тем больше времена релаксации. При комнатной температуре время релаксации обычных

низкомолекулярных жидкостей мягко и составляет 10^{-8} – 10^{-10} сек. Однако, при понижении температуры скорость молекулярных перегруппировок быстро уменьшается и если при этом избежать кристаллизации, то жидкости при дальнейшем охлаждении превращаются в стеклообразные тела, обладающие бесконечно большими временем релаксации.

Очевидно, что время релаксации при прочих равных условиях должно зависеть от размеров молекул жидкости, возрастающей при переходе от низших гомологов к высшим. Естественно было бы сказать, что у полимеров, обладающих очень длинными молекулами, времена релаксации должны быть очень велики. Однако, вследствие гибкости макромолекул релаксационные процессы в полимерах на самом деле характеризуются широким набором (спектром) времен релаксации, содержащим как очень малые, соответствующие перегруппировкам малых частей макромолекул, так и очень большие времена, обусловленные передвижением целых макромолекул или их больших участков.

Релаксационные процессы составляют сущность так называемых "гистерезисных явлений", которые проявляются в несопадении деформационных кривых (кривые зависимости $\epsilon = f(\sigma)$, получаемых при постепенном увеличении напряжения и при постепенном его уменьшении). При нагружении образца полимера деформация его за конечный промежуток времени не успевает развиваться полностью. Следовательно, значения деформации скажутся меньше равновесных. При разгрузке образца он не успевает полностью сократиться и в каждый момент времени значение деформации оказывается больше, чем ее равновесное значение. Поэтому при неравновесной деформации кривые нагрузка-удлинение не совпадают. График, отражающий эти зависимости, имеет вид петли, которая называется петлей гистерезиса (рис. 12). Величина площади петли гистерезиса может быть представлена в виде суммы двух интегралов:

$$S_h = \int_0^{\epsilon_0} \sigma d\epsilon + \int_{\epsilon_0}^0 \sigma d\epsilon \quad (15)$$

Площадь петли гистерезиса – это разность между удельной работой, затраченной при нагружении и полученной при разгрузке образца. Чем больше площадь петли гистерезиса, тем больше

потери механической энергии. Эта энергия превращается в тепло и частично может затрачиваться на активацию сопутствующих химических процессов.

В случае переменного нагружения образца, когда напряжение меняется по синусоидальному закону, необратимо затраченная за один цикл удельная работа деформации $A = \pi \sigma_0 \epsilon_0 \sin \varphi$ тем больше разность фаз напряжения и деформации.

Явление гистерезиса необходимо учитывать при создании изделий из полимерных материалов, работающих в режиме циклического

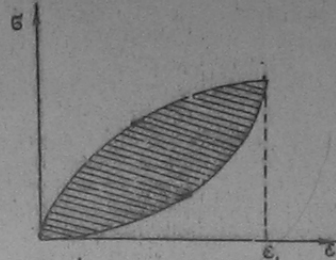


Рис. 12 Явление гистерезиса. Стрелки на кривых указывают направление процесса деформации.

нагружения. Очевидно, что при изготовлении, например, автомобильной шины механические потери следует максимально уменьшить, так как в противном случае при ее эксплуатации будет происходить разогрев материала, способствующий его разрушению.

Рассмотрим более детально релаксационные явления при деформации полимеров в широком интервале температур. Такое рассмотрение можно, например, провести, анализируя процесс развития деформации под действием синусоидально изменяющегося напряжения с постоянной амплитудой.

На рис. 13 представлена зависимость амплитуды деформации от температуры при различных значениях частоты (или периода) действия силы. Из рисунка следует, что при низких температу-

* В.Е.Гуль, В.Н.Кудзнев. Структура и механические свойства полимеров. М., "Высшая школа", 1972, стр.105-106.

рах (в области стеклообразного состояния) величина амплитуды деформации очень мала и практически не зависит от частоты

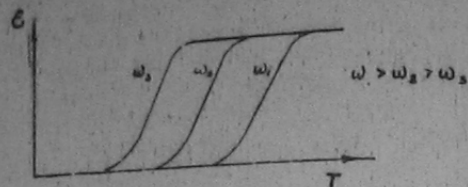


Рис. 13. Зависимость амплитуды деформации полимера (ϵ) от температуры при различных значениях частоты (ω) действия силы.

действия силы. В области стеклообразного состояния время релаксации намного больше периода (времени) деформации, поэтому практически сколь угодно длительный промежуток времени оказывается недостаточным для перегруппировки звеньев макромолекул. С повышением температуры время релаксации уменьшается, т.е. вследствие увеличения интенсивности теплового движения звеньев их перегруппировка происходит чаще. При высоких температурах в области высокоэластического состояния время релаксации звеньев очень мало и в образце практически при любом значении периода (времени) действия силы высокоэластическая деформация успевает развиться до значений близких к равновесному. Поэтому в этой области температур величина амплитуды деформации также практически не зависит от частоты действия силы.

Но для каждого полимерного материала существует такой диапазон температур, в котором время релаксации и период (время) развития деформации соизмеримы. В этой промежуточной

области температур (переходная область из стеклообразного в высокоэластическое состояние) наблюдается резкая зависимость величины амплитуды деформации от частоты действия силы. Если время действия силы больше, чем время релаксации τ , деформация успевает развиться. Если же время действия силы меньше, чем время релаксации τ , высокоэластическая деформация не успевает развиться. Так например, если при некоторой

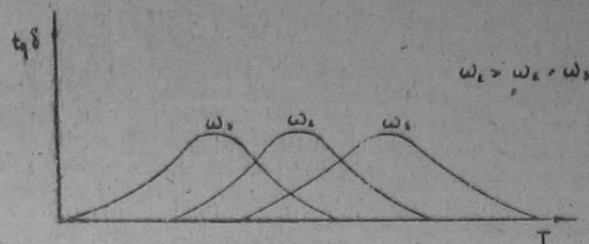


Рис. 14. Температурная зависимость угла сдвига фаз ϕ между напряжением и деформацией при различных частотах действия силы (ω , $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$).

температуре и частоте действия силы ω_3 в материале развивается деформация, близкая по величине к равновесной, то при второй же температуре и частоте действия силы ω_1 (рис. 13), величина амплитуды деформации может быть очень мала и материал ведет себя как стеклообразное тело.

На рис. 14 приведена зависимость угла сдвига фаз между напряжением и деформацией от температуры при различных частотах действия силы. Как видно, величина угла сдвига фаз велика при очень малых и больших значениях частоты и температуры: при малой частоте для большой температуре потому, что релаксационные процессы успевают пройти полностью за время

действительности, а при большой частоте или очень низкой температуре потому, что релаксационные процессы вообще не успевают протекать в материалах ведет себя как упругое стеклообразное тело. Это означает, что величина сдвига фаз проходит через максимум в параболы области, в которой время деформации сравнимо по величине со временем релаксации полимера. Отметим, что величина у полимеров спектра времен релаксации приводит к наложению сдвигу фаз, вызываемых различными релаксационными процессами. В результате этого наложения получается один пологий максимум сдвига фаз, охватывающий значительный интервал температур.

Как уже отмечалось, вследствие возникновения сдвига фаз между наложением и деформацией (ψ) в каждом цикле деформации необратимо затрачивается работа, величину которой можно вычислить по формуле: $A = \pi U_0 \epsilon_0 \sin \psi$. Поскольку, практически вся работа, необратимо затраченная за цикл деформации, превращается в тепло, то эффект теплообразования должен зависеть от частоты и температуры так же, как от них зависит произведение величин ϵ_0 и $\sin \psi$.

В стеклообразном состоянии величины ϵ_0 и $\sin \psi$ близки к нулю, а, следовательно, и потери работы деформации за цикл также близки к нулю. В разбитом высокоэластическом состоянии ϵ_0 достигает максимума, но значение $\sin \psi$ близко к нулю (т.е. ψ близко к нулю), а, следовательно, и потери за цикл также незначительны. Таким образом, частотная и температурная зависимости механической потери за цикл проходят через максимум, лежащий в области частот и температур промежуточных между частотами и температурами стеклообразного и разбитого высокоэластического состояния.

Принцип температурно-временной суперпозиции. Сравнение кривых, представленных на рис. 13-14 показывает, что увеличение частоты и понижение температуры одинаково влияют на величину деформации или угла сдвига фаз. Одну и ту же величину деформации или величину угла сдвига фаз можно получить, изменив либо частоту, либо температуру. Это в определенном смысле свидетельствует об эквивалентности температуры и времени воздействия. Использование отмеченного принципа (так

называемого принципа температурно-временной суперпозиции) позволяет рассчитать зависимость механических свойств от частоты действия силы в столь широком диапазоне частот, который

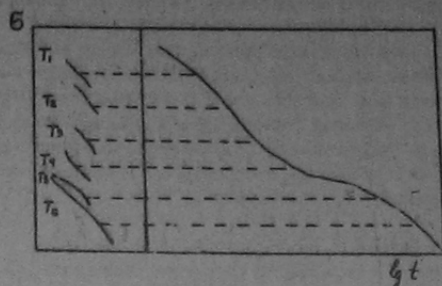


Рис. 16. Построение обобщенной кривой релаксации напряжения полимера. Слева на рисунке кривые релаксации напряжения полимера при различных температурах ($T_6 > T_5 > T_4 > T_3 > T_2 > T_1$).

иногда вообще не может быть практически реализован в обычных лабораторных условиях. Достигается это проведением опыта в относительно узком диапазоне частот при разных температурах. Затем на основе принципа эквивалентности действия частоты и температуры строятся единая обобщенная кривая, при заданном значении температуры, охватывающая широкую область частот действия силы.

В качестве примера рассмотрим использование принципа температурно-временной суперпозиции для случая релаксации напряжения. На рис. 15 приведены кривые релаксации напряжения полимера при различных температурах. Согласно принципу температурно-временной суперпозиции кривые релаксации напря-

конец полимера, снятые при разных температурах, можно выложить на один обобщенный график путем простого их сдвига вдоль оси логарифма времени на величину, зависящую от температуры. Выбрав в качестве температуры приведения (T_0) какую-либо произвольную температуру (например, T_5), будем сдвигать остальные кривые вдоль оси логарифма времени по отношению к стандартной кривой до тех пор, пока участки кривых совместятся и образуют одну обобщенную кривую, показанную на рис. 16 (справа). Отрезок, на который следует сдвинуть каждую исходную кривую вдоль оси логарифма времени для получения обобщенной кривой, носит название фактора сдвига (a_T). Фактор сдвига a_T в первом приближении представляет собой отношение времени релаксации полимера при температуре T к времени его релаксации при температуре приведения T_0 , т.е.

$$\lg a_T = \lg \frac{T_r}{T_r}$$

Таким образом, зависимость параметра приведения a_T от температуры отражает температурную зависимость времени релаксации полимера. В методе приведения на самом деле очень важным оказывается правильный выбор температуры приведения или температуры отсчета T_0 . Если в качестве T_0 выбрать, например, комнатную температуру, то характер зависимости параметра приведения от температуры для различных полимеров будет не одинаков. Он будет зависеть от их химической природы. В то же время, показав, что все полимеры, нагретые на одинаковое число градусов, считая от их температуры стеклования, при одинаковом молекулярно-массовом распределении имеют одинаковые времена релаксации. Поэтому, если для каждого полимера в качестве стандартной температуры выбрать температуру стеклования (T_g) и построить a_T как функции разности между температурой опыта и T_g , то оказывается, что в большинстве случаев эти функции имеют одинаковый вид:

$$\lg a_T = \lg \frac{T_r}{T_r} = \frac{-1744(T - T_g)}{51,6 + (T - T_g)} \quad (16)$$

Принцип температурно-временной суперпозиции имеет большое практическое значение. Используя приведенные выше соотношения в методах обработки экспериментальных данных, можно

получить информацию о механическом поведении полимеров при эксплуатации их в самых разнообразных условиях.

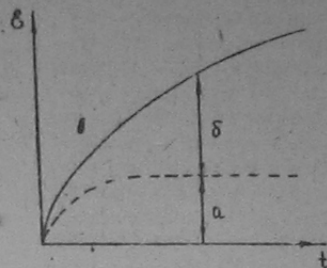


Рис. 16. Зависимость деформации полимера в вязкотекучем состоянии от времени под действием постоянного напряжения

- высокостепенная деформация;
- необратимая деформация.

4. Вязкотекучее состояние аморфных полимеров.

В вязкотекучем состоянии под действием внешних сил в полимерных телах развиваются необратимые деформации. Вместе с тем вязкому течению полимеров всегда сопутствует и обратимое (высокостепенное) деформации, развитие которых обусловлено отклонением в процессе течения конформаций макромолекулярных цепей от равновесных. Например, изменение деформации образца полимера в вязкотекучем состоянии под действием постоянного напряжения имеет сначала нестационарный характер, а затем становится стационарным, т.е. скорость деформации перестает зависеть от времени (рис. 16). Установление стационарности

указывает на завершение релаксационных процессов развития высокоэластической деформации. Дальнейшее возрастание деформации в стационарной области обусловлено только вязким течением.

Для полимеров в вязкотекучем состоянии наиболее важно знать их поведение при сдвиге. Связь между скоростью и напряжением простого сдвига определяется законом Ньютона $\tau = \eta \dot{\gamma}$, где η - коэффициент пропорциональности, называемый вязкостью. Вязкость характеризует сопротивление полимера сдвигу или его внутреннее трение. При постоянной температуре величина вязкости (т.е. отношение напряжения к скорости сдвига) может не зависеть от режима деформирования. Среди удовлетворяющих этому условию, называются ньютоновскими. К ним относятся большинство низкомолекулярных жидкостей. Непрерывная перестройка структуры таких жидкостей под действием теплового движения происходит настолько быстро, что внешнее воздействие практически не оказывает заметного влияния на этот процесс. В то же время возможен случай, когда влияние теплового движения на изменение структуры жидкости возмездно или слабее, чем влияние сдвига. Тогда отношение напряжения к скорости сдвига (т.е. называемая эффективная вязкость) зависит от режима деформирования. Явление зависимости вязкости от напряжения и скорости сдвига называется аномалией вязкости.

Измерение зависимости скорости течения полимеров (скорости сдвига $\dot{\gamma}$) от напряжения сдвига τ (кривые течения) показывает, что для полимерных систем характерен эффект аномалии вязкости, заключающийся в уменьшении сдвиговой вязкости по мере увеличения напряжения сдвига τ (рис. 17)

При очень малых скоростях деформации вязкость полимеров асимптотически приближается к предельному значению, которое называется наибольшей (начальной) ньютоновской вязкостью.

Явление аномалии вязкости полимерных систем связано с комплексом структурных изменений, происходящих при деформировании. К числу таких изменений при сдвиговых деформациях прежде всего относятся механическое разрушение пространствен-

ной сетки, образованной межмолекулярными связями.

Вязкость полимеров сильно зависит от температуры. Для области высоких температур, далеких от температуры стеклования полимера, выполняется экспоненциальная зависимость вязкости от температуры, характеризующаяся величиной свободной энергии активации вязкого течения U .

По мере возрастания молекулярной массы полимера, т.е. в полимергомолоческом ряду, энергия активации U перестает

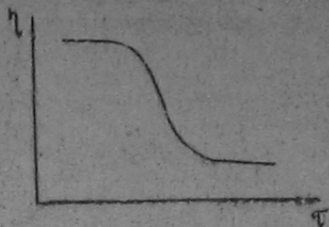


Рис. 17. Зависимость вязкости полимера от напряжения сдвига.

зависеть от молекулярной массы. Это свидетельствует о том, что движение макромолекул при течения имеет сегментальный характер, т.е. для осуществления единичного акта течения требуется перемещение только части макромолекулы. Энергия активации вязкого течения линейных полимеров зависит от химического строения звена и увеличивается с увеличением жесткости цепи.

Хотя вероятность осуществления отдельного элементарного акта течения для достаточно длинных цепей не зависит от длины макромолекулы, от нее существенно зависят абсолютные значения вязкости, т.к. для абсолютного перемещения макромолекулы необходимо, чтобы путем независимых перемещений отдельных сегментов произошло относительное смещение их центров тяжести. Чем больше длина цепи (т.е. молекулярная масса полимера), тем большее число согласованных перемещений участков цепей для этого требуется.

Теоретические расчеты и эксперимент показывают, что

общий характер зависимости вязкости от молекулярной массы (M) полимеров складывается из двух участков. В области низких значений молекулярных масс $\delta \sim M$. Однако после достижения некоторой критической молекулярной массы в дальнейшем ее величина начинает оказывать несравненно более сильное влияние на вязкость. В этой области выполняется соотношение $\delta \sim M^{3,5}$.

5. Стеклообразное состояние аморфных полимеров.

Явление стеклования полимеров, как и низкомолекулярных веществ, связано с соотношением между энергией взаимодействия (внутри- и межмолекулярного) и энергией теплового движения звеньев. Энергия теплового движения (kT) уменьшается с понижением температуры и при некоторых определенных ее значениях становится недостаточной для преодоления внутри- и межмолекулярного взаимодействия. В области температур ниже температуры стеклования полимер представляет собой твердое тело с модулем упругости на 3-5 порядков превышающим модуль упругости полимера в высокоэластическом состоянии. С потерей подвижности макромолекул связано изменение характера деформации. Упругие деформации полимерных стекол составляют несколько процентов и происходят в основном с изменением внутренней энергии.

Все сказанное о механизме стеклования справедливо как для некристаллизующихся при охлаждении низкомолекулярных жидкостей, так и для аморфных полимеров.

Однако, структура полимерных стекол существенно отличается от структуры стекол, образованных низкомолекулярными веществами, что и определяет особенности их механических свойств. Действительно, для стеклования низкомолекулярной жидкости требуется потеря подвижности практически всех составляющих ее молекул. Для стеклования полимера, т.е. для утраты высокоэластичности, достаточно потери подвижности только части звеньев макромолекулярных цепей. Если отдельные

фиксированные звенья расположены близко по цепи, (на расстояниях, меньших длины кинетического сегмента), то гибкость цепей уже не может проявиться в изменениях их конформаций и полимерное тело оказывается твердым, т.е. стеклообразным. Однако, часть звеньев при этом еще остается в потенциально подвижном состоянии. Подвижность таких звеньев, ограничена лишь тем, что они принадлежат цепи, фиксированной в ряде точек.

Благодаря ограничению гибкости макромолекулы, и затормаживанию внутреннего вращения звеньев при переходе в стеклообразное состояние сохраняется дополнительная "рыхлость" в упаковке отдельных участков цепей, которая тем больше, чем менее гибка сама индивидуальная цепь, т.е. чем выше в ней потенциальные барьеры внутреннего вращения. "Рыхлость" упаковки обуславливает возможности проявления у полимеров даже в стеклообразном состоянии некоторой ограниченной свободы перемещения отдельных участков макромолекул. Воледействие этого величина механических потерь у стеклообразных полимеров значительно больше, чем у низкомолекулярных стекол и у других твердых материалов, например, у металлов. Благодаря высокому коэффициенту механических потерь полимерные стекла значительно более стойки к ударным воздействиям.

Другая важная особенность полимерных стекол, отличающая их от низкомолекулярных стекол, заключается в способности в определенном интервале температур ниже T_0 при приложении больших напряжений деформироваться на десятки и даже на сотни процентов.

Как известно время релаксации, характеризующее скорость перегруппировки участков макромолекул, определяется соотношением $\tau = \tau_0 e^{U/kT}$ (17), где U - активационный барьер (зависящий от энергии межмолекулярного взаимодействия),

τ_0 - период собственных колебаний кинетической единицы (в данном случае сегмента) относительно положения равновесия, T - температура.

Как мы уже отмечали, времена высокоэластической релаксации полимеров в стеклообразном состоянии очень велики. Поэтому при приложении сравнительно небольших напряжений "стеклообразный" полимер не может деформироваться по механизму высокоэластич-

точности. Для объяснения способности полимерных стекол к большим деформациям при приложении высоких нагрузок необходимо учесть, что время релаксации, вообще говоря, является функцией не только температуры, но и напряжений и при больших напряжениях может заметно уменьшаться. Влияние напряжения (σ) на время релаксации сводится к эффективному уменьшению энергии активации молекулярных перегруппировок и в первом приближении описывается уравнением:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \sigma V}{RT}} \quad (18)$$

где A — константа, имеющая размерность объема.

Большие деформации, развивающиеся в стеклообразных полимерах под влиянием больших напряжений, были названы вынужденно-эластическими, а влияние в целом — вынужденной эластичностью. При вынужденно-эластической деформации не происходит смещения центров тяжести макромолекул друг относительно друга. Как и при высокоэластической деформации изменение формы образца происходит за счет изменения конформаций макромолекул. Однако, в отличие от высокоэластической деформации этот процесс при данной температуре необратим.

Типичная кривая растяжения стеклообразного полимера в координатах напряжение-деформация представлена на рис. 16 (кривая I). Условно ее можно разбить на несколько участков.

На начальном участке I кривой растяжения наблюдается закон Гука (напряжение пропорционально удлинению). Возникновение упругих сил при деформации обусловлено изменением внутрян-

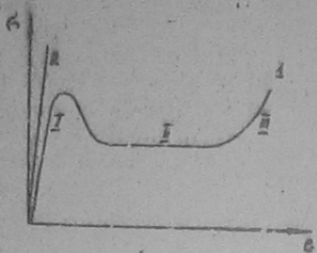


Рис. 16. Кривые растяжения стеклообразного полимера выше (I) и ниже (II) температуры хрупкости.

ней энергии, как и при упругой деформации обычных твердых тел. Деформация на первом участке невелика (хотя и на порядок выше, чем у обычных твердых тел) и связана, главным образом, с изменением межмолекулярных расстояний и валентных углов.

Уменьшение наклона кривой $\sigma = f(\epsilon)$ по мере увеличения степени растяжения связано с началом развития в образце вынужденно-эластической деформации. С ростом напряжения скорость вынужденно-эластической деформации быстро увеличивается. В точке максимума кривой $\sigma = f(\epsilon)$ скорость вынужденно-эластической деформации становится равной скорости растяжения, задаваемой прибором. Напряжение, при котором это наблюдается, называет пределом вынужденной эластичности (σ_e). При достижении (σ_e) в образце обычно наблюдается резкое сужение, образование так называемой "шейки". При переходе в "шейку" полимер ориентируется и его свойства существенно меняются по сравнению со свойствами исходного материала. Известно, что ориентированный материал обладает в стеклообразном состоянии более высокими значениями модуля упругости и предела вынужденной эластичности в направлении ориентации, чем изотропный материал. Поэтому, когда при образовании "шейки" достигается степень вытяжки, обеспечивающая заметное возрастание σ_e , развитие вынужденно-эластической деформации в шейке резко замедляется. Процесс деформации продолжается у границ шейки, где сечение образца уменьшено, т.е. там где напряжение повышено, а упрочнение еще мало. На пологом участке кривой растяжения (участок II) напряжение при удлинении остается практически постоянным. Поперечное сечение шейки изменяется мало и удлинение образца, как и на правом склоне максимума происходит, главным образом, за счет вынужденной эластической деформации материала у границ шейки. Длина шейки при этом, естественно, увеличивается. Растяжение с образованием шейки и дальнейшим ее распространением является специфической особенностью твердых полимерных тел. После того, как границы распространяющейся шейки пойдут к концам рабочей части образца, полимер сломается, как и на

начальном участке кривой, деформируется однородно, как единое целое (участок II). Напряжение при этом снова начинает возрастать с ростом удлинения.

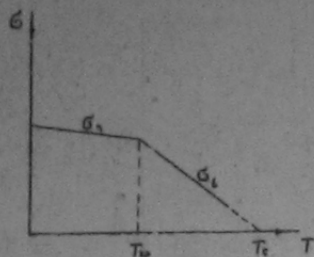


Рис. 19. Зависимость предела прочности σ_1 и предела вынужденной эластичности σ_2 аморфного полимера от температуры.

Однако, при нагревании полимера выше T_g , когда подвижность участков макромолекул возрастает, вынужденно-эластическая деформация полностью релаксирует.

Температурная зависимость предела вынужденной эластичности. Температурная зависимость σ_2 при постоянной скорости деформирования представлена на рис. 19. Прямая $\sigma_2 = f(T)$ пересекается с осью абсцисс в точке, соответствующей температуре стеклования полимера. При температуре стеклования σ_2 близко к 0 и в образце уже при малых напряжениях развивается высокоэластическая деформация. По мере понижения температуры величина σ_2 возрастает, т.е. для перегруппировки участков цепей, в помощь тепловому движению, требуются все большие напряжения, а в конце концов становится выше

Удлинения, возникающие на участке II кривой растяжения 2, после снятия нагрузки уменьшаются незначительно. Как мы уже отмечали, без участия внешних напряжений тепловое движение в полимерном стекле не способно заметно изменить конформации макромолекул, фиксированные молекулярными взаимодействиями. Поэтому уже развившаяся вынужденно-эластическая деформация после снятия нагрузки оказывается фиксированной.

прочности вынужденного тела (σ_n). Иными словами при достаточно низкой температуре разрыв макромолекул под действием приложенной силы, а следовательно, и нарушение целостности материала происходит раньше, чем перемещение их отдельных участков. Эта температура называется температурой хрупкости полимера (T_{xp}). Дальнейшее повышение температуры несколько увеличивает напряжение, необходимое для разрыва (σ_n), но разрыву уже не предшествует заметные вынужденно-эластические деформации материала. Кривая растяжения такого образца полимера представлена на рис. 18. (кривая 2). Температура хрупкости соответствует точке пересечения температурных зависимостей σ_2 и σ_n . Ниже T_{xp} $\sigma_n < \sigma_2$ и образец хрупко разрушится прежде, чем будет достигнуто значение σ_2 (рис. 19). Таким образом, T_{xp} разбивает область стеклообразного состояния на два подсостояния: хрупкое и вязкое.

5. Механические свойства кристаллических полимеров.

Как уже отмечалось аморфные полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, характеризуются небольшой величиной модуля упругости. Если тот же полимер перевести в высокоэластическое состояние, то модуль упругости повышается на один-два десятичных порядка. Кристаллические полимеры обладают достаточно высокими модулями упругости вплоть до температуры плавления кристаллитов.

Известно, что характерной особенностью полимеров является их способность закристаллизовываться полностью (см. раздел 4). Из низкомолекулярных веществ можно получить образцы, закристаллизованные практически на 100%. В полимерах области высокой упорядоченности (кристаллические области) всегда существуют с областями меньшего порядка, т.е. с аморфными областями. Последние играют важную роль при формировании всего комплекса физико-механических свойств кристаллического полимера. Поэтому кристаллические полимеры иногда называют частично кристал-

лическими. Доли кристаллических областей для разных полимеров может колебаться в весьма широких пределах (чаще всего от 20% до 80%). Из-за высокого содержания аморфных областей понятие "температура стеклования" сохраняет определенный

физический смысл и для кристаллических полимеров.

Ниже T_0 кристаллический полимер, как правило, представляет собой более хрупкий материал, чем аналогичный полимер в аморфном состоянии. При температурах, превышающих T_0 аморфные области частично кристаллического полимера находятся в высокоэластическом состоянии. Поэтому в области между $T_{пл}$ и T_0 такие материалы значительно

более эластичны по сравнению с обычными полукристаллическими материалами (например, металлическими). В температурном интервале между $T_{пл}$ и T_0 кристаллические полимеры образуют гибкие твердые тела. При растяжении они способны к развитию больших деформаций. Типичная деформационно-прочностная кривая кристаллического полимера представлена на рис. 20. Развитие больших деформаций кристаллических полимеров, так же как и стеклообразных, происходит через образование "шейки" с постепенным переходом всего материала в "шейку". Общий характер структурного перехода при образовании "шейки" в аморфных и кристаллических полимерах также сохраняется одним и тем же — это переход от изотропного к анизотропному (ориентированному) состоянию полимера. Такой переход сопровождается плавлением (разрушением) подобных кристаллических областей полимера под

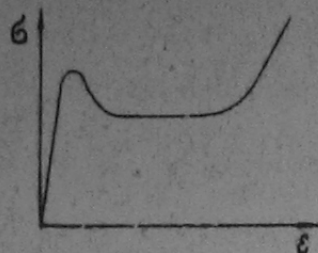


Рис. 20. Кривая растяжения кристаллического полимера.

действием механических напряжений. Это обеспечивает необходимую подвижность участков макромолекулы и последние перераспределяются в направлении растяжения. Перориентация в случае стереорегулярных макромолекул сопровождается кристаллизацией. При этом структура вновь возникшего кристаллического материала, в отличие от прежней, анизотропна. Напряжение, соответствующее максимуму кривой растяжения кристаллического полимера, называют напряжением рекристаллизации (σ_p).

Экспериментальная часть.

Работа I. Изучение термомеханических свойств полимеров.

Цель работы: получение термомеханических кривых полимеров, определение температур переходов из одного фазового или физического состояния в другое.

Реактивы и образцы: полиэтилентерефталат, поликарбонат, резинит на основе натурального и бутадиенового каучуков (пластинки толщиной 2 мм), полиэтилен, полипропилен, полиацетилен, поливинилхлорид (порошок), жидкий азот.

Приборы: весы Карийна, осциллограф Дюжара с нагревательным элементом, криостат, метроном, штанцевый вырубной нож, пресс-форма с обогревом, гидравлический пресс (школьный), электронный потенциометр типа ЭПВ-2 с термопарой, лабораторный трансформатор, вентилятор.

Методика работы.

Образцы для исследования в виде таблеток толщиной 2 мм и диаметром 10 мм изготавливают либо прессованием порошков, либо вырубанием штанцевым ножом из плиток. Прессование порошков проводят на гидравлическом прессе в пресс-форме с обогревом под давлением 3-4 атмосферы при температурах на 20-30°C выше температур плавления или течения полимеров. Во избежание вытекания расплава из пресс-формы желательно использовать прокладку из тефлона.

Порядок работы на гидравлическом прессе: 1) в прессоформу загружают 0,25 г полимера, сверху и снизу образец полимера прокладывают алюминиевой фольгой; 2) прессоформу устанавливают в электропечь, которую помещают на поршень пресса, причем верхний и нижний пуансоны прессоформы изолируют асбестовой прокладкой; 3) в гнездо прессоформы вставляют термометр, соединенный с потенциометром; 4) с помощью рукоятки пресса задают давление на прессоформу, потенциометром задают определенную температуру прессования; 5) включают в сеть латр, соединенный с печью; 6) по достижении заданной температуры полимер выдерживается 3 минуты, а затем латр*ом выключают обогрев печи и включают вентилятор для охлаждения печи; 7) после понижения температуры печи до 40–50°C из прессоформы извлекают образец полимера в форме таблетки.

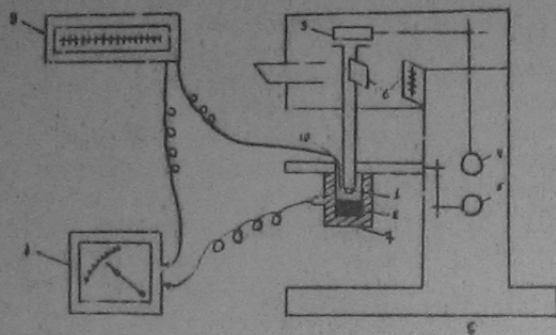


Рис. 21. Прибор для получения термомеханических кривых полимеров (весы Каргина)

Термомеханические кривые получают на приборе, называемом "весы Каргина", конструкции кафедры высокомолекулярных соединений Химического факультета МГУ (рис. 21). Основной частью

прибора является пуансон (1), действующий на образец (2) при опускании груза (3) поворотом ручки (4). До начала измерений образец подводится к пуансону вращением ручки (5). Пуансон соединен с оптической системой (6), с помощью которой определяется величина деформации образца под воздействием пуансона с грузом. Эксперимент состоит в измерении деформации, развивавшихся за 10 сек под воздействием статической нагрузки при различных температурах. Нагревание образца осуществляют с помощью нагревательной печи (7). Постоянную скорость изменения температуры 1,5 °/мин обеспечивают лабораторным трансформатором (8) и электронным потенциометром (9) с термодарой. При исследовании резин в области отрицательных температур используют криостат, в который подают струю жидкого азота. Интенсивность подачи охлаждаемого азота регулируют изменением тока накала спирали нагревательного элемента, подаваемого в сосуд Дьюара.

Порядок работы на "весах Каргина": 1) образец в виде таблетки (2) помещают в чашечку, которая установлена в приборе; 2) вращением ручки (5) образец подводят к пуансону (1); 3) под образец полимера устанавливают нагревательную печь или криостат (7); 4) включают в сеть осветитель шкалы оптической системы (6); 5) ручкой (5) устанавливают нулевое положение световой шкалы совмещением нуля подвижной шкалы с риской на неподвижном матовом экране; 6) за печь (7) с помощью латр*а (8) подают напряжение; 7) поворотом ручки (4) до упора опускают груз (3) и по смещению нулевого значения подвижной шкалы относительно риски на матовом экране; 8) измерение деформации проводят через каждые 10°C по истечении 10 ударов метронома (10 сек) с момента нагружения образца. После измерения пуансон с грузом возвращают в исходное положение.

Обработка результатов.

Результаты измерений величины деформаций в зависимости от температуры под действием постоянной нагрузки заносят в таблицу.

Форма записи результатов.

Образец полимера	Масса груза
Температура °С	Деформация

На основании данных таблицы строят график зависимости деформации от температуры.

Задачи: проанализировать форму полученной термомеханической кривой; определить температуры переходов из одного фазового или физического состояния в другое.

Работа 2. Изучение термомеханических свойств полимеров методом свободно-затухающих колебаний.

Цель работы: получение кривых зависимости модуля кручения и тангенса механических потерь аморфных полимеров от температуры.

Образцы: Полиметилметакрилат (ПММА) в виде лопаток (длина 82 мм, толщина 2,5 мм, ширина рабочей части 4 мм).

Приборы: торсионный маятник с разъемным обогревателем, секундомер, электронный потенциометр ЭПВ-2 с термопарой, набор дисковых грузов с различной массой (860 г, 334 г, 188 г).

Методика работы.

Образцу полимера, закрепленному в зажимах прибора, задается некоторый крутящий момент, после чего образец находится в режиме свободно затухающих колебаний. Для данного образца полимера величины периодов и амплитуд колебаний определяются температурой опыта. Эксперимент проводят в температурной области перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Для измерения периодов и амплитуд колебаний при деформации кручения используют

торсионный маятник (рис. 22) конструкции института Нефтехимического Синтеза АН СССР.

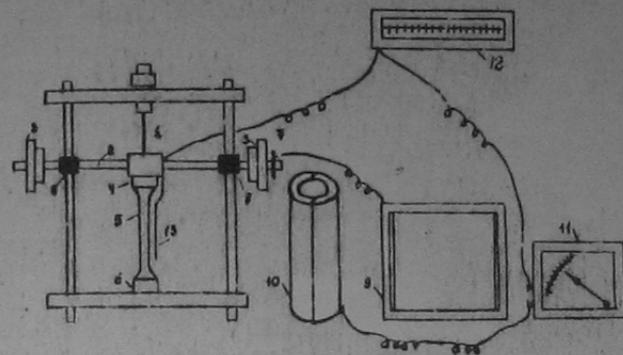


Рис. 22. Прибор для изучения термомеханических свойств полимеров методом свободно-затухающих колебаний (торсионный маятник)

Основной частью прибора является стальная проволока — торсион (1), на которой подвешено подвижное коромысло (2) с наборными грузами (3). К коромыслу прикреплен подвижный верхний зажим (4) образца полимера (5). Нижний зажим (6) остается неподвижным. На коромысле укреплен датчик с фотодиодом (7).

Порядок работы на торсионном маятнике:

- 1) устанавливает образец полимера (5) в зажимы (4 и 6) прибора; 2) на коромысло (2) маятника располагают грузы (3); 3) устанавливает обогреватель (10) к образцу (5), закрепляет

термометру (13); 4) потенциометром (12) задает температуру опыта, включает его в сеть через выключатель (11) и термостатирует образец полимера 15 минут. Эксперимент проводят для ряда температур от 50° до 130°С через каждые 10°С; 5) включают питание датчика (7) и записывающего устройства (9) тумблером на панели источника постоянного тока; 6) деформации кручения образца полимера - совершает свободно затухающие колебания, осуществляется с помощью электромагнитов (8) и затем вся комбинация система - коромысло с грузами, тормоз и датчик (7) синхронно колебаниям системы подает импульсы на записывающее устройство (9).

В процессе свободно затухающих колебаний системы датчик (7) синхронно колебаниям системы подает импульсы на записывающее устройство (9). Из нескольких измерений величин периодов колебаний (T) образца полимера вычисляют его среднюю величину. По записи свободно затухающих колебаний системы на бумаге записывающего устройства (9) проводят замер величин амплитуд (A) четырех-шести последовательных колебаний системы.

Обработка результатов.

Для расчета величин модуля кручения (G) и тангенса угла механических потерь (tg δ) используют формулы, полученные при решении уравнения для свободно затухающих колебаний комбинационной системы:

$$G = \frac{J}{k} (\omega_k^2 - \omega^2)$$

$$\text{tg } \delta = \frac{\omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2} \cdot \frac{\lambda_k}{\pi}$$

J - момент инерции маятника; k - коэффициент, зависящий от формы образца; $\omega_k = \frac{2\pi}{T_k}$; $\omega = \frac{2\pi}{T}$ - частоты колебаний комбинационной системы с образцом полимера и без образца соответственно; $\lambda_k = \ln \frac{A_i}{A_{i+1}}$ - логарифмический декремент колебаний комбинационной системы с образцом полимера; A_i, A_{i+1} - амплитуды последовательных колебаний комбинационной системы с образцом полимера.

Данные измерений периодов колебаний системы с образцом

полимера и расчетов величин G заносят в таблицу.

Форма записи результатов.

t°С	T(сек)	$\omega_k = \frac{2\pi}{T_k} \text{сек}^{-1}$	ω_k^2	G
-----	--------	---	--------------	---

По данным таблицы строят графики зависимости величин от температуры и по ее перегибу определяют температуру стеклования полимера.

Данные измерений амплитуд последовательных колебаний и расчетов величин tg δ заносят в следующую таблицу.

Форма записи результатов.

t°	Амплитуды колебаний					λ_k	tg δ
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅		

По данным этой таблицы строят график зависимости tg δ от температуры, по максимуму которой также определяют значенные температур стеклования полимеров.

Задача: проанализировать форму кривой зависимости модуля кручения от температуры при заданной величине момента инерции системы; определить температурные области переходов полимеров из одного физического состояния в другое; проанализировать полученную зависимость величины тангенса механических потерь от температуры при заданной величине момента инерции системы; объяснить смещение температур стеклования полимеров при изменении величины момента инерции системы.

Работа 3. Изучение механических свойств кристаллических и аморфных полимеров методом динамометрии.

Цель работы: получение кривых нагрузка-деформация кристаллических и аморфных полимеров при различных температурах и скоростях приложения нагрузки, определение значений напряжения рекристаллизации или предела вынужденной эластичности и зависимость их от температуры и скорости растяжения.

Образцы: полиэтилен - ПЭ, полиэтилентерефталат - ПЭТФ, поливинилхлорид - ПВХ (пленки толщиной 0,1-0,15 мм).

Приборы: динамометр типа Поли с записью кривых растяжения, микрометр, станцевой вердубной нож, гидравлический пресс (школьный).

Методика работ.

Образцы для исследования вырубает в виде лопаток станцевым ножом на гидравлическом прессе. Микрометром измеряют длину, толщину и ширину рабочей части лопаток и рассчитывают площадь их поперечного сечения.

Порядок работ на динамометре:

- 1) закрепляют образец полимера в зажиме динамометра;
- 2) помещают образец с зажимом в печь прибора;
- 3) соединяют зажим динамометра с коромыслом прибора таким образом, чтобы стрелка прибора соответствовала нулевому положению на шкале нагрузок;
- 4) устанавливают диаграммную бумагу на самописце динамометра и заполняют чернилами перо самописца;
- 5) включают печь в сеть через лампу и задают потенциометром температуру опыта; образцы термостатируют 15 минут, а ПЭТФ - при $140^{\circ}\text{C} - 60$ мин.;
- 6) с помощью коробки скоростей задают скорость вращения образцов;
- 7) освобождают гайку, фиксирующую образец;
- 8) включают магнитным пускателем двигатель машины;
- 9) после записи кривой растяжения образца двигатель машины выключают.

Условия проведения опытов даны в таблице.

Образец из полимера	Базовое состояние	температура опыта $T^{\circ}\text{C}$	Скорость растяжения, V см/мин.
ПЭ	кристаллический	20,40,60,80	6
ПЭТФ	аморфный	70,80,90,140	9
ПВХ	аморфный	20,30	8,0;15,0;30,6

Каждый опыт повторяют 3 раза до получения воспроизводимых кривых.

Обработка результатов.

Полученные на диаграммной ленте кривые представляют в координатах $\sigma - \epsilon$, где σ - условное напряжение, равное отношению величины прикладываемой нагрузки (F) к площади поперечного сечения образца (S_0) до его растяжения; ϵ - относительное удлинение, равное отношению изменения длины образца (Δl) к первоначальной длине образца (l_0).

При построении кривых необходимо учесть масштабы записи на диаграммной ленте по вертикали (Δl) и по горизонтали (F), а также их изменение при переходе на различные скорости растяжения.

По кривым нагрузка-деформация определяют значения напряжения рекристаллизации (σ_p) для образцов кристаллических полимеров и пределы вынужденной эластичности (σ_g) для образцов аморфных полимеров. Условия и результаты опытов вносят в таблицу.

Форма записи условий опыта и результатов.

Образец	Температура опыта $T^{\circ}\text{C}$	Скорость растяжения образца V см/мин	σ_p, σ_g
---------	---------------------------------------	--	----------------------

По данным таблицы строят зависимость σ_p или σ_g от температуры для соответствующей скорости растяжения.

Задание: проанализировать форму полученных кривых $\sigma - \epsilon$ для различных полимеров, объяснить полученные зависимости

σ_p и σ_g от температуры; по температурной зависимости определить T_0 аморфных полимеров; объяснить влияние температуры отжига образцов ПЭТФ (в области выше T_0 полимера) на форму динамометрических кривых.

Работа 4а. Изучения релаксационных явлений в полимерах.

Цель работы: получение кривых релаксации напряжения смесей и линейных аморфных полимеров при различных температу-

рах, определение равновесного модуля полимеров, расчет спектра времен релаксации полимеров.

Образцы: полибутилметакрилат (ПБМА), резины на основе дугаденинтрильного клочука с различной частотой шпиков (СЖН) (пластины толщиной 5 мм).

Приборы: разрывная машина типа РММ-5, разъемный обогриватель, электронный потенциометр ЭПВ-2, лабораторный автотрансформатор, штанцевый вырубной нож, гидравлический пресс (школьный), секундомер, метчик образца.

Методика работы.

Образцы полимеров в форме лопаток вырубает штанцевым ножом на гидравлическом прессе. На лопатке метчиком наносят 4 метки - две средние определяют исходную рабочую длину образцов " l_0 ", две крайние указывают места закрепления образцов в зажимах разрывной машины. Для расчета площади поперечного сечения микрометром измеряют толщину и ширину рабочей части лопатки.

Порядок работы на разрывной машине:

- 1) закрепить образец полимера в зажимах машины, таким образом, чтобы стрелка шкалы нагрузок находилась в нулевом положении;
- 2) соединить нижний зажим образца с червячной передачей машины;
- 3) подводят печь под образец полимера и включают ее через вентиль в ось;
- 4) потенциометром задают температуру опыта (30° , 40° , 50°C) и термостатируют образец в течение 15 мин.;
- 5) магнитным пускателем включают двигатель машины;
- 6) по достижении определенного удлинения (l_{∞}) машину выключают. При фиксированной длине растянутого образца по шкале нагрузок прибора наблюдают изменение нагрузки во времени вначале через 10, 30 и 60 секунд, а затем по истечении 5, 10, 30, 40, 50, 60 минут. Нагрузку, удерживающую образец в растянутом состоянии, по истечении 60 минут обозначают " f_{∞} ".

Таким же образом выполняют эксперимент при двух других температурах.

Обработка результатов

Результаты эксперимента и расчетов заносят в таблицу.

Форма записи результатов.

Образец полимера	Температура опыта $T, ^\circ\text{C}$	Время измерения t (мин)	Нагрузка по шкале $F_t (r)$	Максимальное удлинение образца l_{∞} (см)	Условное удлинение образца l_{∞} (см)	Суммарное удлинение E_t	Равновесный модуль E_{∞}	Релаксационный модуль E_t'	$\ln E_t'$

В общем случае, напряжение возникающее в образце полимера, подвергнутого деформации ϵ , складывается из двух компонентов.

$$\sigma = \sigma_{\infty} + \sigma_t$$

где σ_{∞} - равновесное напряжение, σ_t - релаксационная часть общей величины напряжения. Это уравнение можно также представить в виде:

$$\frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\sigma_{\infty}}{\epsilon} + \frac{\sigma_t}{\epsilon}; \quad E_t = E_t' + E_{\infty}$$

где E_{∞} - равновесный модуль эластичности, E_t' - релаксационная часть общей величины модуля упругости. По данным таблицы строят кривые релаксации напряжения, по которым определяют величину равновесного модуля $E_{\infty} = \sigma_{\infty} \frac{l_0}{l_{\infty}}$. Затем рассчитывают значения релаксационного модуля E_t' в каждый момент времени $E_t' = E_t - E_{\infty}$, где σ - напряжение, установившееся в образце в процессе релаксации напряжения, l_0 - исходная длина образца, l_{∞} - длина образца после растяжения.

Исходя из зависимости релаксационного модуля E_t' от времени, определяют времена релаксации полимера.

Реальные полимеры обладают широким набором времен релаксации. Поэтому изменение релаксационного модуля E_t' во времени характеризуется уравнением:

$$E_t' = E_1' \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + E_2' \exp(-\frac{t}{\tau_2}) + \dots + E_m' \exp(-\frac{t}{\tau_m})$$

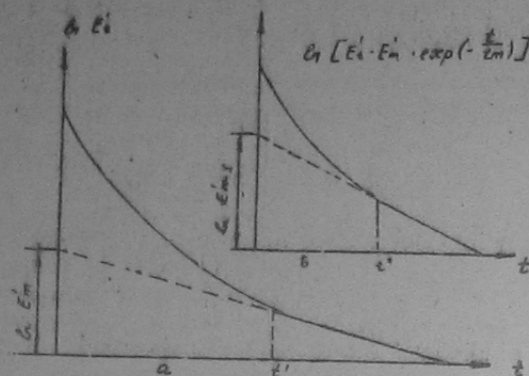


Рис. 23. Определение времен релаксации полимера.

- а) зависимость $\ln E_t'$ от времени;
 б) зависимость $\ln [E_t' - E_m' \exp(-\frac{t}{\tau_m})]$ от времени.

На рис. 23а представлен типичный график зависимости $\ln E_t'$ от времени. На такой кривой в области времен $t > t'$ можно выделить условно прямолинейный участок, который описы-

вается простыми уравнениями $\ln E_t' = \ln E_m' - \frac{t}{\tau_m}$. Экстраполируя этот участок к нулевому времени на оси ординат, получаем значение $\ln E_m'$, а из наклона прямой — значение $1/\tau_m$.

Исходя из тех же экспериментальных данных, строим график зависимости $\ln [E_t' - E_m' \exp(-\frac{t}{\tau_m})]$ от времени (рис. 23б). Вновь при $t > t''$ наблюдается некоторый прямолинейный участок, экстраполируя который к $t = 0$, получаем значение $\ln E_{m-1}'$, а из наклона прямой — $1/\tau_{m-1}$. Повторяя эту операцию определяем $\ln E_{m-2}'$, τ_{m-2} и т.д.

Форма записи результатов.

Образец полимера	Температура опыта, °C	Времена релаксации полимеров		
		τ_m	τ_{m-1}	τ_{m-2}

Задание: сопоставить между собой кривые релаксации напряжения, значения равновесного модуля эластичности, и времена релаксации для а) одного полимера при разных температурах, б) полимеров с различной плотностью сшивок при одной температуре и объяснить наблюдаемые явления.

Работа 40. Изучение явления гистерезиса в полимерах.

Цель работы: получение зависимости напряжение-деформация для высокоэластических полимеров в режиме "нагрузка-разгрузка" (петли гистерезисов), расчет коэффициента механических потерь.

Образцы: полибутилметакрилат, резины на основе бутадиев-нитрильного каучука с различной частотой сшивок (пленки толщиной 5 мм).

Приборы: разрывная машина типа КС1-33 с записью кривых нагрузка-деформация, штамповый вырубной нож, гидравлический пресс (школьный), планиметр.

Методика работы и обработка результатов.

Для полимеров, находящихся в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое физическое состояние, характерно явление гистерезиса, т.е. несовпадения кривых нагружения

к разгрузке вследствие механических потерь в образцах полимеров. Гистерезис полимеров приводит к несовпадению кривых "нагрузки-деформации" и "разгрузки-деформации", что называется петлей гистерезиса.

Площадь, ограниченная петлей гистерезиса, представляет собой разность между работой, затраченной при растяжении образца (A_1) и работой при разгрузке (A_2).

Для характеристики гистерезисных свойств полимеров определяют величину коэффициента механических потерь α по следующей формуле:

$$\alpha = \Delta A / A_1$$

Образцы в форме лопаток вырубает штамповым ножом на гидравлическом прессе и закрепляют в зажимных разрывной машины.

Порядок работы на разрывной машине:

1) нижний зажим машины, в котором закреплен полимерный образец, соединяют с передачей машины коробкой сцепления таким образом, чтобы стрелка на шкале нагрузок находилась у нулевого деления; 2) на самописце помещают диаграммную бумагу, перо самописца заполняют чернилами; 3) магнитным цуономатом включают прямой ход машины; 4) по достижении заданной нагрузки нажимают кнопку "Стоп" магнитного пускателя и затем обратный ход машины до автоматического отключения коробки сцепления; 4) линейметром измеряют площадь петли гистерезиса.

Задание: сравнить величины коэффициентов механических потерь резины с различной частотой сшивок, объяснить наблюдаемое явление.

ЛИТЕРАТУРА

В.Е. Гузь, В.Н. Кулеванов Структура и механические свойства полимеров, М. "Высшая школа", 1972.

А.А. Тагер, Физикохимия полимеров, М. "Химия" 1978, гл. 2, 5-8.

В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, М. "Химия" 1967.

С.Г. Яновский, к. "Заводская лаборатория" XXII, №3, 1966, с. 954.

Цена 9 коп.

Заказ № 30 от 18/1-83г., 3,18 печ. л., формат
изд. 60 x 84 1/3, тираж 500 экз., цена 9 коп.
Множественные экземпляры ламин. фак-та МГУ.