

Новопольцева О.М., Кочетков В.Г.

Спиридонова М.П., Крюкова Д.А.

**ПРАКТИКУМ ПО
ФИЗИКЕ ПОЛИМЕРОВ**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Новопольцева О.М., Кочетков В.Г.

Спиридонова М.П., Крюкова Д.А.

Практикум по физике полимеров

Электронное учебное пособие



Волжский
2021

УДК 544.7(07)

ББК 30я73

П 691

Рецензенты:

кандидат технических наук, генеральный директор ООО «Интов-Эласт»

Куцов А. Н.,

главный технолог подготовительного производства основного производства

АО «Волжскрезинотехника»

Битюкова И. А.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного университета

Новопольцева, О.М.

Практикум по физике полимеров [Электронный ресурс] : учебное пособие / О.М. Новопольцева, В.Г. Кочетков, М.П. Спиридонова, Д.А. Крюкова ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 330 КБ). – Волжский, 2021. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4181-5

В практикуме представлены лабораторные работы и многовариантные задачи по физике полимеров и физико-химии полимеров, а также некоторые методы исследования полимеров. Каждый раздел состоит из краткой теоретической и практической частей, включающих описание методик проведения лабораторных работ.

Практикум предназначен для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология» и 18.04.01 «Химическая технология» в качестве учебного пособия по дисциплинам «Физика полимеров», «Физико-химия растворов полимеров», «Теоретические основы переработки термо- и реактопластов», «Технология переработки полимеров», «Техническая физика и механика полимеров». Он может быть полезен также работникам научно-исследовательских и заводских лабораторий, занимающихся химией и физикой высокомолекулярных соединений.

Илл. 23, табл. 11, библиограф.: 9 назв.

ISBN 978-5-9948-4181-5

© Волгоградский государственный
технический университет, 2021

© Волжский политехнический
институт, 2021

Оглавление

1 МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАС- ПРЕДЕЛЕНИЕ	4
1.1 Способы усреднения молекулярной массы полимеров	4
1.2 Молекулярно-массовое распределение	7
1.3 Расчет среднечисловой, среднемассовой (средневесовой) молекулярной массы и коэффициента полидисперсности	9
1.4 Расчет относительной, удельной и приведенной вязкости	12
1.5 Лабораторная работа. Определение средневязкостной молекулярной массы полимера	13
2 ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ	19
2.1 Термодинамические критерии растворимости полимеров	21
2.2 Лабораторная работа. Определение молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки методом набухания	27
3 ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ	31
3.1 Агрегатное и фазовое состояния полимеров	31
3.2 Фазовые переходы	33
3.3 Физические состояния полимеров	34
3.4 Влияние молекулярной массы на температуры физических переходов и интервал высокоэластичности	37
3.5 Влияние структуры полимера на температуру стеклования и величину $M_{кр}$	41
3.6 Лабораторная работа. Определение температур физических переходов полимера	42
4 РЕАКЦИИ В ЦЕПЯХ ПОЛИМЕРОВ, ПРИВОДЯЩИЕ К УМЕНЬШЕНИЮ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ	48
4.1 Методы термического анализа	50
4.2 Дифференциальный термический анализ полимеров	60
4.3 Лабораторная работа. Определение температуры разложения полимеров	62
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	66

1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Полимеры – вещества с большой молекулярной массой ($> 10^4$), у которых молекулы состоят из одинаковых групп атомов – звеньев. Полимеры представляют собой смеси полимергомологов с различной степенью полимеризации. Молекулярная масса полимера является средней величиной молекулярных масс макромолекул различной длины.

Молекулярная масса полимеров определяется числом n повторяющихся звеньев, которое называется степенью полимеризации и является основным критерием оценки размера макромолекул.

Особенность синтетических полимеров заключается в том, что их нельзя характеризовать одним определенным значением n или молекулярной массы M . Практически любой синтетический полимер представляет набор полимергомологов, то есть макромолекул разной степени полимеризации. Это свойство называется полидисперсностью или полимолекулярностью. Поэтому размеры макромолекул определяют средней степенью полимеризации \bar{n} , рассчитанной из соотношения:

$$\bar{n} = \frac{\bar{M}}{M_m},$$

где M – средняя молекулярная масса полимера; M_m – молекулярная масса составного повторяющегося звена.

В зависимости от способа определения различают среднечисловую, среднемассовую и z -среднюю молекулярную массу.

1.1 Способы усреднения молекулярной массы полимеров

Молекулярная масса полимера является среднестатистической вели-

чиной и определяется видом молекулярно-массового распределения. Наиболее часто полимер характеризуется среднечисловым и среднемассовым (средневековым) значениями молекулярной массы.

Среднечисловая молекулярная масса определяется отношением общей массы образца полимера к общему числу макромолекул:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i M_i \quad (1.1)$$

где N_i – число макромолекул i -той фракции; M_i – молекулярная масса макромолекул i -той фракции; n_i – числовая доля фракции с молекулярной массой M_i в смеси.

Среднечисловую молекулярную массу определяют методами, в основе которых лежат коллигативные свойства растворов (зависящие от числа частиц). К таким методам относят осмометрию, криоскопию, эбулиоскопию и анализ концевых групп. Значения \overline{M}_n более чувствительны к наличию низкомолекулярных фракций.

Среднемассовая молекулярная масса учитывает массовую долю каждой фракции с молекулярной массой M_i в смеси:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i \omega_i M_i, \quad (1.2)$$

где ω_i – массовая доля фракции с молекулярной массой M_i в смеси.

Среднемассовая молекулярная масса является результатом измерений, при которых вклад каждой группы молекул, имеющих определенную молекулярную массу, пропорционален массе молекул этой группы. Для определения среднемассовой молекулярной массы применяют методы светорассеяния и седиментационного равновесия.

Z-средняя молекулярная масса определяется выражением:

$$\overline{M_z} = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}, \quad (1.3)$$

Z-средняя молекулярная масса может быть оценена методом седиментационного равновесия.

Для полимеров, состоящих из различных макромолекул, средние молекулярные массы располагаются в последовательности M_z ; $M_w > M_n$.

Для характеристик молекулярных масс полимеров применяются также среднегидродинамические молекулярные массы. Их определяют вискозиметрическим, седиментационным и диффузионным методами.

Характерной особенностью растворов высокомолекулярных соединений является то, что их вязкость значительно превышает вязкость чистого растворителя и пропорциональна изменению молекулярной массы полимера.

Вискозиметрический метод применяется для оценки молекулярных масс линейных и слабо разветвленных макромолекул и не применяется для сильно разветвленных и шарообразных макромолекул. Если же для системы полимер-растворитель установлена зависимость между вязкостью и молекулярной массой, то вискозиметрия является самым простым и быстрым методом определения молекулярных масс.

Изменение вязкости с изменением молекулярной массы растворенного полимера определяется уравнением Штаудингера:

$$(1.4)$$

где K – константа, характерная для данного полимераналогичного ряда; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость или отношение разности вязкости раствора и растворителя к вязкости растворителя; c – концентрация раствора полимера.

В действительности значение K зависит от молекулярной массы в пределах одного и того же полимергомологического ряда и от природы растворителя. Поэтому формула (1.4) используется лишь для относительных оценок молекулярных масс полимеров. Более точно средневязкостную молекулярную

массу полимера определяют по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (1.5)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость; K, α – постоянные для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре.

Отношение удельной вязкости к концентрации раствора данного полимера называется приведенной вязкостью, а предел, к которому стремится приведенная вязкость при бесконечно большом разбавлении, называется характеристической вязкостью:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right) \quad (1.6)$$

Величина a характеризует форму макромолекул в растворе. Для плотных клубков $a = 0$, для более рыхлых клубков, что характерно для большинства систем полимер-наполнитель $0,5 < a < 1$ в зависимости от природы растворителя (в уравнении Штаудингера $a = 1$). Максимально вытянутым и жестким макромолекулам соответствуют значения $a > 1$.

Применимость уравнения Марка-Куна-Хаувинка зависит от степени чистоты, состава и строения полимера.

Средние молекулярные массы полимера, полученные разными методами, различаются между собой в тем большей степени, чем шире молекулярно-массовое распределение. По относительному значению среднечисловая, среднечисловая (средневесовая) и средневязкостная молекулярные массы при $\alpha < 1$ располагаются в ряд: $M_n < M_\eta < M_w$, т.е. для одного и того же образца полимера среднечисловая молекулярная масса оказывается больше (чаще всего в 2-4 раза), чем средневязкостная и тем более среднечисловая.

Степень полидисперсности – отношение средневесовой молекулярной массы к среднечисловой.

1.2 Молекулярно-массовое распределение

Любой образец синтетического полимера представляет собой смесь макромолекул различной длины, различной степени полимеризации, а следовательно, различной молекулярной массы. Такой полимер может быть охарактеризован кривой распределения по молекулярным массам. Молекулярно-массовое распределение (ММР) есть соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в данном образце полимера, т.е. состав полимера по молекулярным массам. Следует всегда иметь ввиду, что ММР характерно только для полимеров, особенно синтетических. Биополимеры – индивидуальные вещества, у которых макромолекулы имеют хотя и большую, а иногда и очень большую молекулярную массу, но она одинакова у всех макромолекул. Понятие ММР теряет смысл для трехмерных сшитых полимеров.

При теоретическом анализе ММР пользуются кривыми распределения в координатах «плотность распределения макромолекул – молекулярная масса». Плотность распределения $(1/N_0) \cdot dN_m/dM$, где N_0 – общее число макромолекул в образце, N_m – число макромолекул с молекулярной массой M . Функция $(1/N_0) \cdot dN_m/dM$ от M носит название числового дифференциального ММР (рис. 1.1.).

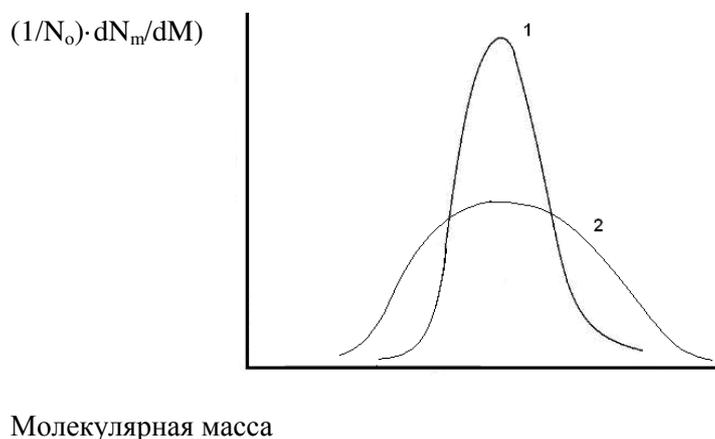


Рисунок 1.1 – Кривые числового молекулярно-массового распределения образцов полимера с узким (1) и широким (2) распределением, но одинаковой среднечисловой молекулярной массой

Для любых полимеров $M_w > M_n$ и лишь у монодисперсных полимеров, когда все макромолекулы имеют одинаковую молекулярную массу, $M_w = M_n$. Чем шире молекулярно-массовое распределение, тем больше различие в форме кривых ММР, тем сильнее различаются M_w и M_n . Таким образом, самоотношение M_w/M_n может служить характеристикой ширины ММР: чем выше это отношение, тем более полидисперсен полимер по молекулярной массе. Обычно отношение M_w/M_n изменяется от 1 до 5, у большинства промышленных полимеров оно лежит в интервале от 2 до 3,5.

При экспериментальном изучении ММР иногда определяют молекулярные массы не отдельных фракций, а измеряют суммарное количество полимера (Δm_w), имеющего молекулярную массу меньше (или больше) некоторой определенной молекулярной массы M , которая постепенно изменяется от M_{\min} до M_{\max} . В этом случае получают интегральные кривые ММР (рис.1.2).

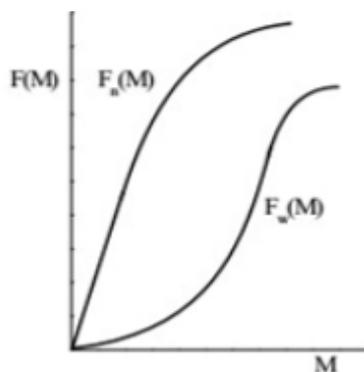


Рисунок 1.2 – Интегральные кривые молекулярно-массового распределения

1.3 Расчет среднечисловой, среднемассовой (средневесовой) молекулярной массы и коэффициента полидисперсности

Образец полимера состоит из 8 фракций. Напишите его структурную формулу и вычислите среднечисловую, среднемассовую (средневесовую) молекулярные массы и коэффициент полидисперсности для этого полимера на основании данных по молекулярным массам фракций.

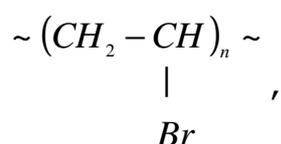
Таблица 1.1 – Варианты заданий

Вариант	Полимер	Расчетные данные			Вариант	Полимер	Расчетные данные		
		Фракция	Массовая доля	Молекулярная масса			Фракция	Массовая доля	Молекулярная масса
1	Полистирол	1	0,10	13 000	11	Полиакрилонитрил	1	0,11	550 000
		2	0,18	22 000			2	0,19	280 000
		3	0,26	34 000			3	0,20	180 000
		4	0,16	48 000			4	0,24	76 000
		5	0,14	76 000			5	0,12	30 000
		6	0,07	108 000			6	0,10	29 000
		7	0,06	121 000			7	0,03	25 000
		8	0,03	140 000			8	0,01	19 000
2	Полиизобутилен	1	0,10	530 000	12	Полифенилен	1	0,10	15 000
		2	0,18	290 000			2	0,18	20 000
		3	0,22	180 000			3	0,25	34 000
		4	0,15	75 000			4	0,17	46 000
		5	0,11	30 000			5	0,14	75 000
		6	0,12	28 000			6	0,08	106 000
		7	0,07	25 000			7	0,05	121 000
		8	0,05	18 000			8	0,03	147 000
3	Полиметилметакрилат	1	0,11	13 000	13	Полиакролеин	1	0,11	16 000
		2	0,19	22 000			2	0,18	25 000
		3	0,23	36 000			3	0,24	32 000
		4	0,19	49 000			4	0,18	45 000
		5	0,12	74 000			5	0,13	75 000
		6	0,07	105 000			6	0,08	106 000
		7	0,06	124 000			7	0,05	123 000
		8	0,03	149 000			8	0,03	149 000
4	Полиэтилен	1	0,10	14 000	14	Полихлорпрен	1	0,10	12 000
		2	0,20	21 000			2	0,19	21 000
		3	0,23	35 000			3	0,24	35 000
		4	0,17	49 000			4	0,18	49 000
		5	0,12	73 000			5	0,11	73 000
		6	0,09	112 000			6	0,08	102 000
		7	0,05	122 000			7	0,06	122 000
		8	0,04	138 000			8	0,04	146 000
5	Полиметилакрилат	1	0,11	550 000	15	Поли-ε-капроамид	1	0,10	530 000
		2	0,19	280 000			2	0,18	290 000
		3	0,20	180 000			3	0,22	180 000
		4	0,24	76 000			4	0,15	75 000
		5	0,12	30 000			5	0,11	30 000
		6	0,10	29 000			6	0,12	28 000
		7	0,03	25 000			7	0,07	25 000
		8	0,01	19 000			8	0,05	18 000

6	Полибутилметакрилат	1	0,10	500 000	16	Полипропилен	1	0,10	13 000
		2	0,19	250 000			2	0,19	22 000
		3	0,20	180 000			3	0,23	36 000
		4	0,22	75 000			4	0,19	49 000
		5	0,12	29 000			5	0,12	74 000
		6	0,11	28 000			6	0,07	105 000
		7	0,04	27 000			7	0,06	124 000
		8	0,02	17 000			8	0,03	149 000
7	Поливинилденхлорид	1	0,10	15 000	17	Полифениленоксид	1	0,10	14 000
		2	0,18	20 000			2	0,20	21 000
		3	0,25	34 000			3	0,23	35 000
		4	0,17	46 000			4	0,17	49 000
		5	0,14	75 000			5	0,12	73 000
		6	0,08	106 000			6	0,09	112 000
		7	0,05	121 000			7	0,05	122 000
		8	0,03	147 000			8	0,04	138 000
8	Полиизобутилен	1	0,10	13 000	18	Полиформальдегид	1	0,10	12 000
		2	0,18	22 000			2	0,19	21 000
		3	0,26	34 000			3	0,24	35 000
		4	0,16	48 000			4	0,18	49 000
		5	0,14	76 000			5	0,11	73 000
		6	0,07	108 000			6	0,08	102 000
		7	0,06	121 000			7	0,06	122 000
		8	0,03	140 000			8	0,04	146 000
9	Полинитроэтилен	1	0,11	16 000	19	Полиэтиленгликоль	1	0,11	16 000
		2	0,18	25 000			2	0,18	25 000
		3	0,24	32 000			3	0,24	32 000
		4	0,18	45 000			4	0,18	45 000
		5	0,13	75 000			5	0,13	75 000
		6	0,08	106 000			6	0,08	106 000
		7	0,05	123 000			7	0,05	123 000
		8	0,03	149 000			8	0,03	149 000
10	Политетрафторэтилен	1	0,10	13 000	20	Поливинилацетат	1	0,10	12 000
		2	0,18	22 000			2	0,19	21 000
		3	0,26	34 000			3	0,24	35 000
		4	0,16	48 000			4	0,18	49 000
		5	0,14	76 000			5	0,11	73 000
		6	0,07	108 000			6	0,08	102 000
		7	0,06	121 000			7	0,06	122 000
		8	0,03	140 000			8	0,04	146 000

Пример

Рассмотрим полимер со следующей структурной формулой и распределением молекулярных масс фракций:



Фракция	Массовая доля	Молекулярная масса
1	0,10	12 000
2	0,19	21 000
3	0,24	35 000
4	0,18	49 000
5	0,11	73 000
6	0,08	102 000
7	0,06	122 000
8	0,04	146 000

Среднемассовая (средневесовая) молекулярная масса:

$$M_w = \sum M_i \cdot w_i = 0,10 \cdot 12000 + 0,19 \cdot 21000 + \dots + 0,04 \cdot 146000 = 38040 \text{ Г/МОЛЬ}$$

1.4 Расчет относительной, удельной и приведенной вязкости

Для проведения испытаний приготовили раствор из m г полимера и V мл растворителя. Время истечения из вискозиметра раствора полимера равно τ с, время истечения растворителя τ_0 с. Рассчитайте относительную, удельную и приведенную вязкости.

Таблица 1.2 – Варианты заданий

Вариант	Полимер	Масса навески, г	Растворитель	Объем растворителя, мл	Время истечения раствора, с	Время истечения растворителя, с
1	Полихлоропрен	10	Бензол	100	453	60
2	Полиизопрен	10	Бензол	100	353	40
3	Полибутадиен	10	Бензол	100	147	40
4	Поливинилацетат	15	Бензол	95	258	40
5	Поливиниламин	15	Вода	95	369	25
6	Полиизобутилен	15	Этанол	95	321	23
7	Полиформальдегид	20	Гексафторацетон	90	214	29
8	Полиэтиленгликоль	20	Вода	90	136	25
9	Полиакрилонитрил	20	Диметилформаид	90	241	15
10	Полиэтилалюмоксан	25	n-Гексан	85	354	24
11	Полипропилен	25	Толуол	85	70	43
12	Полистирол	25	Ацетон	85	123	19
13	Поли(4-винилпиридин)	30	Хлороформ	90	214	15
14	Полиметилметакрилат	30	ЧХУ	90	236	15
15	Поливиниледенхлорид	30	Диэтилсульфон	90	147	32
16	Полидиметилсилоксан	25	Бензол	95	258	40
17	Полиакриламид	25	Диметилсульфоксид	95	123	12

18	Полиэтилен	25	Толуол	95	154	41
19	Полинитроэтилен	20	Диметилформамид	100	145	15
20	Полиакролеин	20	Пиридин	100	126	32

1.5 Лабораторная работа. Определение средневязкостной молекулярной массы полимера

Цель работы – определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом.

Экспериментальная часть

Работа выполняется на капиллярном вискозиметре типа Оствальда или Уббелодде (ВПЖ-1, ВПЖ-4) или капиллярных вискозиметрах аналогичного типа (рисунок 1.3) при комнатной температуре (не ниже 20-23°C). Напряжение сдвига в этом вискозиметре не зависит от объема жидкости, так как при вытекании через капилляр жидкость не соприкасается с общим объемом, а образует висящий нижний мениск. Это позволяет измерять время истечения жидкости путем добавления растворителя в вискозиметр с целью последовательного уменьшения концентрации раствора полимера.

Вискозиметр представляет собой U-образную трубку (рис. 1.3). Одно колено трубки расширено, в него заливается исследуемая жидкость (трубка 1) так, чтобы уровень установился между метками M_3 и M_4 . На концы трубок 2 и 3 надевают резиновые трубки, причем первая из них снабжена краном и резиновой грушей, вторая – краном. Закачивают грушей при закрытой трубке 3 жидкость выше отметки M_1 примерно до 1/2 верхнего расширения 7 и перекрывают кран, соединенный с трубкой 2. Открывают трубку 3, затем трубку 2. Измеряют время снижения уровня жидкости в трубке 2 от метки M_1 до M_2 . Необходимо обращать внимание на то, чтобы к моменту подхода уровня жидкости к отметке M_1 в расширении 6 образовался висящий уровень, а в капилляре 5 не было пузырьков воздуха. Жидкость из измерительного резервуара 4 по капилляру 5 стекает в резервуар 6, время истечения регистрируется с помо-

щью секундомера.

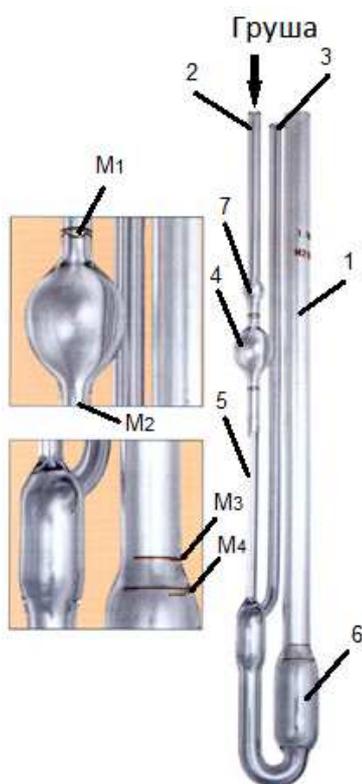


Рисунок 1.3 – Капиллярный вискозиметр: 1,2,3 – трубка; 4 – измерительный резервуар; 5 – капилляр; 6 – расширение для раствора; 7 – верхнее расширение

Вискозиметр предварительно промывают ацетоном. Между отдельными определениями вискозиметр промывают растворителем и сушат.

За время истечения растворителя принимают среднее арифметическое трех определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,4 с. Если полученные значения времени истечения расходятся более чем на 0,4 с, определение повторяют на свежей порции растворителя. Аналогичным образом определяют время истечения раствора.

В вискозиметр пипеткой вносят 20 мл 1% раствора, 3 раза измеряют время истечения, добиваясь указанной выше воспроизводимости. Затем добавляют растворитель 5, 10, 15, 20 мл, добиваясь уменьшения концентрации раствора. Полученные растворы новых концентраций тщательно перемешивают и опять определяют время истечения.

После окончания измерений раствор выливают из вискозиметра, промывают его чистым растворителем, а затем ацетоном. Использованные растворы

сливают в специальную емкость для слива.

Измерение вязкости по времени истечения через капилляр основано на уравнении Пуазейля:

$$V = \frac{\pi \cdot t \cdot r^4 \cdot P}{8 \cdot l \cdot \eta},$$

где V – объем жидкости, вытекающей через капилляр длиной l и радиусом r ; P – давление силы тяжести, под действием которого жидкость вытекает из объема; t – время истечения; η – вязкость жидкости.

Если вязкость раствора и растворителя измеряется в одном и том же капиллярном вискозиметре, значения V , l и r постоянны, вместе с $\frac{\pi}{8}$ они входят в константу K .

Величина K называется постоянной вискозиметра и приводится в паспорте вискозиметра. Она рассчитывается по времени истечения жидкости с известной вязкостью через данный вискозиметр.

Таким образом, определив пикнометрически плотность исследуемой жидкости и измерив время истечения ее через капилляр, определяют абсолютное значение вязкости жидкости по формуле:

$$\eta = K \cdot P \cdot t$$

Давление P изменяется с уровнем жидкости в трубке, а также зависит от плотности жидкости. Если первоначальный уровень не меняется, давление зависит только от плотности. Если время истечения раствора t и плотность ρ , а время истечения и плотность растворителя соответственно ρ_0 , то относительная вязкость определяется как

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \cdot \rho}{t_0 \cdot \rho_0},$$

где η и η_0 – вязкости соответственно растворителя и раствора концентрации C .

Для очень разбавленных растворов разницей в плотностях раствора и

растворителя можно пренебречь:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0},$$

Из этого соотношения рассчитывают удельную и приведенную вязкости.

Удельная вязкость $\eta_{уд}$ определяется как:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{отн} - 1.$$

Приведенная удельная вязкость определяется следующим образом:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}$$

Относительная и удельная вязкости – безразмерные величины, приведенная вязкость имеет размерность, обратную концентрации.

Результаты испытаний сводят в таблицу. Концентрацию растворов полимеров следует выражать в г/мл.

Таблица 1.3 – Результаты опыта

Концентрация (с)		Номер испытания и время истечения жидкости через капилляр, с				$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C,$
%	г/мл	1	2	3	ср.			
0								
...								
1								

Для определения характеристической вязкости по формуле (2.6) строят

график зависимости $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ по результатам измерений удельной вязкости растворов при нескольких различных концентрациях. Экстраполируют прямую

линию $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ до пересечения с осью ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует предельной приведенной или характеристической вязкости.

Затем по уравнению (1.5) определяют средневязкостную молекулярную массу полимера. Значения констант K и a для некоторых систем полимер-растворитель приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.4 – Значения констант K и a в уравнении (1.5)

Полимер	Растворитель	T, °C	$K \cdot 10^4$	a	$M \cdot 10^{-3}$
полистирол	бензол толуол	20	1,23	0,72	1,2 - 540
		25	2,70	0,66	1,0 - 2000
		25	1,14	0,72	1,0 - 2000
полиэтилен	декалин ксилол	70	6,80	0,68	до 200
		135	4,60	0,73	25,0 - 640
		105	1,76	0,83	11,2 - 180
полипропилен	декалин	135	1,58	0,77	20,0 - 400
поливинилхлорид	циклогексанон	20	0,14	1,00	30,0 - 125
		25	0,11	1,00	16,6 - 138
полиметилакрилат	бензол толуол хлороформ этилацетат	30	0,45	0,78	70,0 - 1600
		30	3,11	0,58	51,5 - 473
		30	3,22	0,68	51,5 - 473
		30	3,68	0,62	38,1 - 455
полиметилметакрилат	бензол хлороформ	25	0,47	0,77	70,0 - 6300
		20	0,60	0,79	20,0 - 8000
полибутилакрилат	ацетон	25	0,72	0,75	50,0 - 300
полибутилметакрилат	метилэтилкетон	23	0,16	0,81	300 - 2600
полиакриламид	вода	25	0,63	0,80	10,0 - 5000
полиакрилонитрил	диметилформаид	25	3,92	0,75	28,0 - 1000
поливинилацетат	ацетон бензол	20	0,99	0,75	45,0 - 420
		30	5,63	0,62	26,0 - 860
поливиниловый спирт	вода	25	3,00	0,50	8,5 - 1700
полиформальдегид	диметилформаид	150	4,40	0,66	89,0 - 285
полиэтиленоксид	вода	30	1,25	0,78	100 - 1000
поликапроамид	крезол	25	32,00	0,62	0,5 - 5,0
ацетат целлюлозы	ацетон	25	0,19	1,03	11 - 130

Проведение работы

1. Ознакомиться с методическим указанием и получить допуск на проведение лабораторной работы у преподавателя.
2. Получить необходимые для исследования реактивы (1% раствор ис-

следуемых полимеров, растворитель).

3. Определить время истечения чистого растворителя. Результаты замеров занести в таблицу 1.3.

4. Определить время истечения растворов в диапазоне концентраций от 1,0 до 0,125%. Вычислить относительную, удельную и приведенную вязкости растворов. Результаты измерений и вычислений занести в таблицу 1.3.

5. Построить график зависимости $\frac{\eta_{уд}}{c} = f(c)$ и по уравнению Марка-Куна-Хаувинка определить средневязкостную молекулярную массу исследуемых полимеров.

6. Подготовиться к отчету.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается молекулярная масса полимеров от молекулярной массы низкомолекулярных веществ?

2. Приведите общие выражения для среднечисленной, среднемассовой и z-средней молекулярных масс полимеров.

3. Как определяется среднемассовая молекулярная масса полимеров?

4. Как определяется среднечисловая молекулярная масса полимеров?

5. Как определяется средневязкостная молекулярная масса полимеров?

6. Каким образом можно качественно и количественно охарактеризовать полидисперсность полимеров?

7. Почему с ростом молекулярной массы полимеров ухудшается их перерабатываемость?

8. Что такое дифференциальная и интегральная кривые распределения по молекулярным массам? Какую информацию можно получить, имея их?

9. Что такое фракционирование полимеров?

10. Как влияет разветвленность полимеров на их характеристическую вязкость?

2. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Линейные и разветвленные полимеры способны растворяться в низкомолекулярных жидкостях с образованием термодинамически равновесных систем с молекулярной дисперсностью компонентов. Такие системы характеризуются отсутствием дальних корреляций в пространственном расположении макромолекул и их фрагментов. В них могут происходить конечные необратимые во времени деформации под действием малых механических напряжений.

Растворение полимера – медленный процесс, который происходит в две стадии. Сначала молекулы растворяются, медленно диффундируют в полимер, образуя набухающий гель. Это обусловлено тем, что силы межмолекулярного взаимодействия достаточно велики. Но, если эти силы преодолеваются более сильным взаимодействием с растворителем, наступает вторая стадия – растворение. В этом случае гель постепенно переходит в состояние истинного раствора. В нормальных условиях при комнатной температуре этот процесс может занимать много времени – дни или недели.

В общем случае образование истинных растворов полимеров, представляющих собой молекулярно-дисперсные системы и характеризующихся сродством между компонентами, самопроизвольностью образования, постоянством концентрации во времени, однофазностью и равновесностью (термодинамической устойчивостью), определяется молекулярным, надмолекулярным и топологическим уровнями организации полимеров.

На способность полимеров образовывать гомогенные, термодинамически устойчивые системы влияют следующие факторы:

- природа полимера и растворителя – (не)полярные полимеры растворяются в (не)полярных растворителях;
- гибкость цепи полимера – гибкая цепь легче отделяется от соседней цепи под воздействием теплового движения звеньев и диффундирует в растворитель последовательным перемещением звеньев;

- молекулярная масса полимера – чем больше молекулярная масса полимера, тем больше энергия взаимодействия между цепями;
- химический состав полимеров (композиционная неоднородность по составу) – такие полимеры обладают различной растворимостью, так как их цепи содержат разные количества функциональных групп;
- фазовая структура полимера – наличие кристаллической формы обуславливает больший уровень межмолекулярного взаимодействия, и поэтому при комнатных температурах такие полимеры, как правило, не растворяются даже в жидкостях, близких им по полярности;
- температура – для большинства полимеров растворимость с повышением температуры увеличивается; однако известны и системы с нижней критической температурой смешения;
- мостичные химические связи – наличие даже небольшого количества мостичных (поперечных) химических связей между цепями препятствует отделению цепей друг от друга и переходу их в раствор.

В прикладном смысле знание закономерностей растворимости полимеров и их взаимодействия с низкомолекулярными жидкостями имеет большое значение в технологии формирования волокон и пленочных материалов, производстве и применении лаков, эмалей и покрытий на их основе, в производстве клеев и различного рода пластифицированных полимерных материалов, включая пластикаты, пластизоли, органозоли, пластигели и др. Немаловажным является и тот факт, что растворение полимеров является единственным способом разделения их до молекулярного уровня. Это открывает возможности определения и изучения многих молекулярных параметров полимеров – средних молекулярных масс – \overline{M}_w , \overline{M}_n , \overline{M}_η молекулярно-массового распределения (ММР), среднеквадратичного расстояния между концами цепи, неоднородности по составу и т.п.

2.1 Термодинамические критерии растворимости полимеров

Свойства растворов полимеров в первую очередь зависят от молекулярной массы и геометрических характеристик макромолекул. В разбавленных растворах макромолекулы принимают форму статистического клубка и занимают неперекрывающиеся элементы объема – координационные сферы. При увеличении концентрации раствора координационные сферы соседних макромолекул начинают перекрываться. При этом в разбавленных растворах концентрация полимера внутри координационной сферы выше средней концентрации раствора, тогда как в концентрированных растворах они примерно равны. На этом основан так называемый *структурный критерий* разделения растворов полимеров на *разбавленные* и *концентрированные*. Согласно П.Дебаю критерием такого разделения может служить величина $\frac{1}{[\eta]}$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, соответствующая концентрации раствора, при которой происходит перекрывание координационных сфер. Поскольку $[\eta]$ монотонно увеличивается с ростом молекулярной массы, то чем она больше, тем при меньшей концентрации раствор можно считать концентрированным.

Так как переход от разбавленных растворов к концентрированным связан с «обезличиванием» отдельных макромолекул, то изучение концентрированных растворов позволяет описать структуру, термодинамические, механические и реологические свойства системы в целом. Изучение разбавленного раствора дает сведения о свойствах индивидуальных макромолекул (размерах, форме, жесткости).

Истинность растворов полимеров характеризуется их подчинением законам термодинамики, что позволяет оценить сродство полимера и растворителя, а также термодинамическую устойчивость системы полимер – низкомолекулярные жидкости. **В общем** случае равновесное состояние системы обыч-

но описывают с помощью термодинамических функций состояния, характеризующих общие соотношения между физико-химическими величинами. Для описания поведения растворов при постоянных давлении P и температуре T используют изобарно-изотермический потенциал G (иногда называют свободной энергией F), который связан с энтальпией и энтропией соотношением:

$$G = H - TS = U + PV - TS, \quad (2.1)$$

где U – внутренняя энергия; V – объем тела.

При растворении происходит изменение G :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.2)$$

где ΔG , ΔH , ΔS – разности соответствующих величин в растворе и в исходном состоянии.

Уменьшение свободной энергии при растворении $\Delta G < 0$ свидетельствует о самопроизвольном растворении и переходе системы в более термодинамически выгодное состояние. В состоянии равновесия ΔG минимально. Величина ΔH характеризует как изменение внутренней энергии ΔU , так и изменение объема ΔV системы при растворении. Если взаимодействие между разнородными мономерами больше, чем между однородными, происходит уменьшение энтальпии – внутреннего теплосодержания и выделение тепла при растворении (экзотермическое растворение, $\Delta H < 0$). Если энергия взаимодействия между разнородными молекулами меньше, то происходит поглощение тепла (эндотермическое растворение, $\Delta H > 0$). В случае нулевого теплового эффекта – атермическое растворение. Величина ΔS характеризует расположение элементов в системе. При уменьшении упорядоченности расположения элементов в системе возрастает (ΔS). В случае растворов полимеров добавление растворителя к полимеру приводит к тому, что при относительно малом изменении энтальпии смешения ΔH_c относительная свобода изменения конформации макромолекул, т.е. энтропия системы, также увеличивается. При этом общее изменение энтропии смешения ΔS_c значительно выше, чем в низ-

комолекулярных системах, что определяет неидеальность растворов полимеров и ярче всего проявляется в отклонениях от законов Рауля и Вант-Гоффа.

При изучении и оценке термодинамических функций состояния чаще всего рассматривают *химические потенциалы* (μ) – парциальные молярные термодинамические величины, которые характеризуют изменение термодинамических функций при добавлении бесконечно малого количества молей dn_i компонента i к раствору при постоянных P , T и числе молей других компонентов:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (2.3)$$

$$\mu_i = \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (2.4)$$

При самопроизвольном растворении должно происходить уменьшение μ_i , т.е.:

$$\Delta\mu = \mu_i - \mu_i^p < 0 \quad (2.5)$$

где μ_i^p – химический потенциал компонента i до растворения.

Растворение происходит самопроизвольно, если имеется сродство между исходными компонентами, и $\Delta G_c < 0$ и $\Delta\mu_i < 0$. Чем больше абсолютные значения этих разностей, тем больше термодинамическое сродство между компонентами, тем сильнее их взаимодействие. По величине термодинамического сродства полимеров и растворителей последние делят на «хорошие» и «плохие». Следовательно, для оценки качества растворителя нужно знать ΔG_c и $\Delta\mu_i$, которые определяют измерением относительного давления пара растворителя над раствором.

Прежде чем раствориться в низкомолекулярной жидкости, полимер набухает. Набухать полимер может и в результате поглощения паров жидкости, увеличиваясь в объеме.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. Неограниченное

набухание – это процесс, самопроизвольно переходящий в растворение. В этом случае правильнее применять термин «набухание» только к стадии, предшествующей растворению, где еще сохраняется общая форма образца. Неограниченное набухание характерно для линейных аморфных полимеров, сольватированные молекулы которых легко переходят в раствор и равномерно распределяются по всему объему растворителя, образуя гомогенную систему.

Ограниченное набухание может быть у линейных и сшитых трехмерных полимеров. В первом случае ограниченное набухание связано с тем, что энергия взаимодействия макромолекул друг с другом превышает энергию взаимодействия макромолекул с низкомолекулярной жидкостью, в результате чего макромолекулы не могут оторваться от фазы полимера и перейти в фазу растворителя. Для трехмерных полимеров неограниченное набухание в принципе невозможно, т.к. макромолекулы связаны друг с другом химическими связями, устойчивыми в любых растворителях. Сшитые полимеры набухают только ограниченно, причем величина набухания зависит от частоты сетки: чем чаще межмолекулярные связи, тем меньше величина набухания.

Процесс набухания характеризуется степенью набухания, скоростью набухания (точнее, константой скорости набухания), контракцией (сжатием) полимера и давлением набухания.

Флори и Ренер провели теоретическое рассмотрение процесса набухания полимера сетчатого строения. Оказалось, что набухание такого полимера происходит до тех пор, пока осмотическая сила растворителя, проникающего в фазу полимера, не уравновесится упругой силой полимерной сетки.

Условию равновесия (моменту равновесного набухания) соответствует состояние трехмерной сетки, описываемое *уравнением Флори–Ренера*:

$$\ln(1 - V_k) + V_k + \mu V_k^2 + V_1 \frac{\rho}{M_c} \left(V_k^{1/3} - \frac{2V_k}{f_y} \right) = 0 \quad (2.6)$$

где V_k – объемная доля полимера в набухшем образце;

V_1 – мольный объем растворителя;

f_y – функциональность узла сшивания; для тетрагональной сетки равна – 4;

μ – параметр взаимодействия каучука с растворителем;

M_c – молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки;

ρ – плотность эластомера.

Из уравнения (1.1) следует:

$$M_c = - \frac{\rho_k V_1 \left(V_k^{1/3} - \frac{2V_k}{f_y} \right)}{\ln(1 - V_k) + V_k + \mu V_k^2} \quad (2.7)$$

Степень набухания зависит от строения полимера и низкомолекулярной жидкости, времени набухания и выражается кривой с насыщением, пример которой приведен на рисунке 2.1. Из рисунка следует, что по истечению некоторого времени достигается определенная степень набухания, характерная для данного полимера в данных условиях. Отсюда следует, что сравнение набухания у различных полимеров можно проводить только по равновесным величинам.

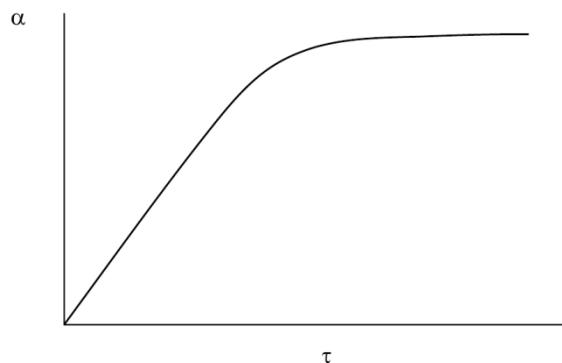


Рисунок 2.1 – Зависимость степени набухания от времени

При набухании полярных полимеров в полярных растворителях наблюдается уменьшение объема всей системы при увеличении объема полимера. Такое явление называется контракцией и вызвано повышением плотности упаковки молекул растворителя, взаимодействующих с полярными группами полимера, по сравнению с чистой жидкостью. Обозначим объем набухшего тела через $V_{н.т.}$, а объемы полимера и жидкости $V_{с.т.}$ и $V_{ж.}$

Соответственно величину контракции ΔV можно представить соотношением:

$$\Delta V = (V_{с.т.} + V_{ж.}) - V_{н.т.} \quad (2.8)$$

Контракция прямо пропорциональна интегральной теплоте набухания.

При набухании полимера в условиях, ограничивающих увеличение его объема, внутри образца развивается высокое давление, которое называется давлением набухания. Оно зависит от энергии взаимодействия полимера с растворителем, концентрации полимера в набухшей системе и условий проведения набухания. Давление набухания может быть определено по уравнению:

$$P_p = P_o c^k \quad (2.9)$$

где P_p – давление, развиваемое растворителем внутри полимера;

P_o – константа, определяемая химическим строением полимера, растворителя и температурой процесса;

C – содержание сухого полимера в набухшем образце;

k – константа.

Набухание полимера приводит не только к увеличению объема и размеров, искажению формы образца, но и к резкому снижению его прочности, причем в первый момент набухания, задолго до достижения максимальной степени поглощения низкомолекулярной жидкости.

2.2 Лабораторная работа. Определение молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки методом набухания

Цель работы: определить среднюю молекулярную массу сетчатого полимера (молекулярную массу отрезка цепи между узлами сетки (M_c)), Исследовать влияние времени вулканизации на M_c .

Задание

1. Определить равновесную степень набухания для различных образцов полимеров.
2. Рассчитать M_c – среднюю молекулярную массу сетчатого полимера.
3. Сделать вывод о влиянии времени вулканизации на M_c

Таблица 2.1 – результаты опыта

№ образца	Время набухания, час	Масса образца		Плотность		Мольный объем растворителя, см ³ /моль	Mг
		исходного, г	набухшего, г	полимера, г/см ³	растворителя, г/см ³		

Реактивы и материалы: образцы ненаполненных вулканизатов; органические растворители: бензол, толуол, гексол, циклогексан, диоксан, хлороформ, хлорбензол, этанол.

Из пластин вулканизатов каучука, полученных при различном времени вулканизации, вырезают по 2 образца в форме квадрата и прямоугольника (3X3 или 3X4 мм). Образцы взвешивают, помещают в пронумерованные бюксы (по 2 параллельных образца в каждый) заливают различными растворителями (по 10 мл в каждый) и закрывают бюксы крышками. Через определенные промежутки времени (0,5, 2, 3, 4ч и т.д.) образцы извлекают с помощью пинцета из бюксов, обмакивают в этиловый спирт, обсушивают фильтровальной бумагой, через 30 с взвешивают. По полученным данным строят кривую зависимости массы набухших образцов от времени набухания и определяют массу

набухшего образца, соответствующую равновесной степени набухания.

Объёмную долю полимера в набухшем образце определяют, исходя из масс исходного и набухшего полимера:

$$V_n = \frac{1}{1 + \frac{\rho_n}{\rho_p} \left(\frac{M_n}{M_0} - 1 \right)},$$

где: M_0 – масса исходного сухого образца, г,

M_n – масса набухшего образца, г,

ρ_n – плотность полимера, г/см³,

ρ_p – плотность растворителя, г/см³,

Величину средней молекулярной массы вулканизата (межузлового участка цепи полимера) рассчитывают по уравнению:

$$M_c = \frac{\rho_n \cdot V_0 \cdot (V_n^{1/3} - 0,5V_n)}{\ln(1 - V_n) + V_n + \chi_1 \cdot V_n^2},$$

где V_0 – мольный объём растворителя, см³/моль,

χ_1 – параметр взаимодействия полимер – растворитель (таблица 2.2)

Таблица 2.2 – Значения параметров взаимодействия полимер-растворитель при комнатной температуре

Тип каучука	Растворитель	χ	Плотность вулканизата (ρ_k), г/см ³
Натуральный Изопреновый СКИ-3	Бензол	0,421	0,91 0,92
	Гексан	0,480	
	1,1-дихлорэтан	0,482	
	Дихлорэтан	0,494	
	Гептан	0,436	
	ССl ₄	0,450	
Бутилкаучук	Циклогексан	0,433	0,92
	Гептан	0,468	
	Бензол	0,50	
	Декал	0,519	
Этиленпропиленовый	Пентан	0,440	0,86-0,87
	Толуол	0,490	
	Этилбензол	0,490	
	Бензол	0,580	
Силоксановый	Пентан	0,430	2,13

(диметил- силоксановый)	Толуол		0,465	
	Трихлорметан		0,470	
	Бензол		0,520	
Бутадиен- нитрильный	СКН-18	Этилбромид	0,416	0,943
		Диоксан	0,454	
		Тетрахлорметан	0,478	
	СКН-26	Этилбромид	0,426	0,962
		Диоксан	0,455	
		Тетрахлорметан	0,686	
СКН-40	Этилбромид	0,489	0,986	
	Диоксан	0,498		
Бутадиен- стирольный	СКС-30	Дихлорметан	0,474	0,944
		Циклогексан	0,482	
		Дибромметан	0,497	
		Диоксан	0,538	
Хлоропреновый	Дихлорэтан		0,533	1,21-1,25

Таблица 2.3 – Параметр растворимости и плотность различных растворителей при комнатной температуре

Растворитель	Параметр растворимости δ_p	
	(кал/см ³) ^{0,5}	(Дж/см ³) ^{0,5}
Ацетон	9,74	40,75
Бензол	9,22	38,58
Бутанол	10,77	45,06
Гексан	7,33	30,67
Гептан	7,48	31,34
1,2-дихлорэтан	9,96	41,73
Диэтиловый эфир	7,74	32,43
Октан	7,60	31,84
<i>o.</i> -ксилол	9,03	37,84
<i>n.</i> -ксилол	9,03	37,84
Пентан	6,94	29,03
Тетрахлорметан	8,63	36,1
Толуол	8,97	37,53
Этанол	12,87	53,84
Этилацетат	9,10	38,07
Циклогексан	8,25	34,52

1 (Дж/моль) – 0,2390 кал/моль

Контрольные вопросы

1. Какие системы могут давать полимер и растворитель? Дайте краткую характеристику этих систем.

2. Механизм взаимодействия полимера и жидкости. Что является критерием сродства полимера и жидкости?
3. Перечислите и объясните отличия свойств растворов полимеров от растворов низкомолекулярных соединений.
4. Какими параметрами характеризуют способность полимера к набуханию?
5. Какие факторы влияют на растворимость полимеров. Можно ли предсказать растворители для конкретного полимера?
6. Специфика фазового равновесия в системах полимер – растворитель.
7. В каких случаях растворы полимеров распадаются на фазы с образованием студня, а в каких – рыхлого осадка?
8. Основные положения теории растворов Флори-Хаггинса. Параметр взаимодействия.
9. Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель.

3. ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

3.1 Агрегатное и фазовое состояния полимеров

Вещество может находиться в трёх агрегатных состояниях: газообразном, жидком, твёрдом. Эти состояния отличаются друг от друга характером поступательного, вращательного и колебательного движения молекул.

Для *газообразного агрегатного* состояния вещества также характерно поступательное, вращательное и колебательное движение молекул. Плотность упаковки молекул мала. В газообразном состоянии вещество способно к значительным упругим деформациям.

Для *твёрдого агрегатного состояния* характерны небольшие расстояния между молекулами и высокая плотность упаковки. Поступательное и вращательное движение молекул отсутствует, молекулы или группы атомов лишь колеблются возле центров равновесия. Малой подвижностью молекул или атомов объясняется сопротивление твёрдого тела изменению формы – его твёрдость.

Жидкое агрегатное состояние занимает промежуточное положение. Жидкости по характеру движения молекул приближаются к газам, а по плотности упаковки – к твёрдым телам.

Для того чтобы составить ясное представление о *фазовом* состоянии вещества, необходимо рассмотреть понятие *фаза*. Существует структурное и термодинамическое понимание термина «фаза». Для низкомолекулярных веществ эти определения совпадают. В термодинамике фазой называется часть системы, отделенная от другой части поверхностью раздела и отличающаяся от неё термодинамическими свойствами. Фаза должна обладать достаточной протяженностью (объемом), чтобы можно было говорить о давлении, температуре и других термодинамических свойствах фазы.

Со структурной точки зрения фазы различаются наличием и характером порядка в расположении атомов и молекул.

Фазовое состояние, имеющее трёхмерный дальний порядок по всему объёму тела, называют *кристаллическим*. *Дальним порядком* называют порядок в расположении атомов и молекул, соблюдающийся на расстояниях, превышающих размеры молекул в сотни и тысячи раз, причем порядок может существовать в одном, двух- и трех измерениях. Дальний порядок в одном измерении имеет идеальная молекулярная цепь полимера, в которой закономерно повторяется одно и то же звено. Кристаллы представляют собой структуры с дальним порядком в трех измерениях (идеальная кристаллическая решетка).

Фазовое состояние обладающее ближним порядком, который соблюдается на расстояниях, соизмеримых с размерами групп атомов, сегментов или молекул, называют *жидким или аморфным*. Вблизи молекулы её соседи могут быть расположены в определённом порядке, а на небольшом расстоянии от неё этот порядок уже отсутствует.

Жидкое (аморфное) фазовое состояние характеризуется отсутствием кристаллической решетки. В этом состоянии плотность упаковки мала. В жидком фазовом состоянии находятся вещества при температуре выше температуры их плавления ($T_{пл}$) и все твёрдые аморфные вещества (например: силикатное стекло, канифоль и т.д.). Все твердые аморфные вещества (т.е. не имеющие кристаллической решётки) принято называть *стеклообразными*, или *стеклами*.

Газообразное фазовое состояние – характеризуется отсутствием какого-либо порядка: молекулы или атомы расположены совершенно хаотично. Газообразное состояние у полимеров не наблюдается.

Сравнивая агрегатные и фазовые состояния можно сделать следующий вывод:

- газообразное агрегатное состояние совпадает с фазовым;
- твёрдому агрегатному состоянию могут соответствовать два фазовых – кристаллическое и аморфное (стеклообразное);

- жидкому фазовому состоянию могут соответствовать два агрегатных состояния – твёрдое (стеклообразное) и жидкое (выше температуры плавления).

Поскольку твердые тела могут находиться в кристаллическом и аморфном (стеклообразном) состоянии существует два принципиально возможных пути перехода из равновесного жидкого состояния в твердое – кристаллизация и стеклование.

Кристаллизация – это процесс перехода из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, т.е. процесс образования новой фазы.

Стеклование – это процесс перехода легко подвижной жидкости в твердое состояние без изменения фазы, т.е. с сохранением ближнего порядка.

3.2 Фазовые переходы

Фазовыми переходами называются переходы из одного фазового состояния в другое, т.е. переходы, связанные с изменением взаимного расположения молекул (порядка в системе) и термодинамических свойств вещества (энтальпии, энтропии, внутренней энергии, объёма).

Различают фазовые переходы первого и второго рода в зависимости от характера изменения термодинамических функций.

Фазовые переходы первого рода сопровождаются скачкообразным изменением внутренней энергии и удельного объема; при таких переходах происходит выделение или поглощение тепла (теплота перехода). К фазовым переходам первого рода относятся процессы плавления и кристаллизации, многие переходы между кристаллическими модификациями.

Фазовыми переходами второго рода называют такие переходы, для которых внутренняя энергия и удельный объем изменяются плавно, теплота не выделяется и не поглощается. К фазовым переходам второго рода относятся процессы стеклования (известные для кристаллических тел и заключающиеся в изменении симметрии кристалла при непрерывном изменении всех свойств).

3.3 Физические состояния полимеров

Кроме агрегатных и фазовых состояний у полимеров принято различать *физические состояния*. Характерным отличием полимеров от низкомолекулярных веществ является наличие трех физических состояний (стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего) и довольно протяженных ($\approx 10-20$ °С) переходных областей из одного состояния в другое.

Аморфные полимеры могут существовать в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

При нагревании аморфного полимерного образца, находящегося в стеклообразном состоянии, в определённой области температур он переходит в высокоэластическое состояние, а при более высоких температурах – в вязкотекучее состояние.

Наиболее четко все переходы в полимерах при их нагревании могут быть определены *термомеханическим методом*, который состоит в изучении деформации полимера от температуры (при постоянной нагрузке на испытуемый образец). Кривые, полученные этим методом, называют *термомеханическими кривыми* (рис. 3.1). Термомеханические испытания проводятся на специальных приборах, называемых весами Каргина.

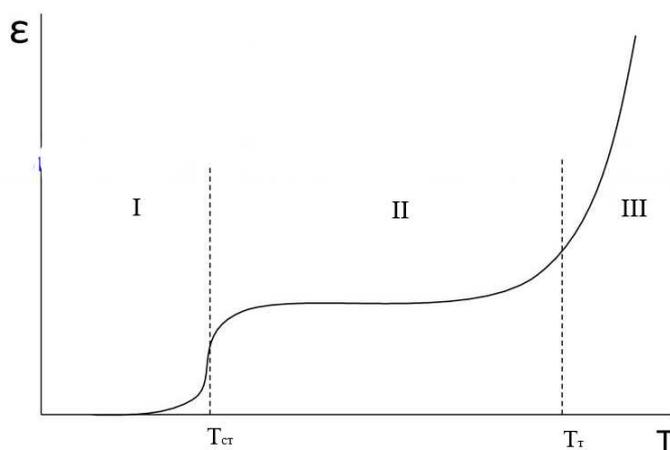


Рисунок 3.1 – Термомеханическая кривая аморфного полимера
 T_c – температура стеклования; T_T – температура текучести

Термомеханическая кривая аморфных полимеров может быть разбита на три участка, соответствующих трем физическим состояниям полимера, каждому из которых отвечает определенный температурный интервал.

Первый участок (участок I на рисунке 3.1) отвечает *стеклообразному состоянию* полимеров. Деформации в этой области носят упругий гукковский характер (деформация осуществляется за счет колебаний атомов и групп атомов при изменении валентных углов, связей между ними) и практически не изменяется с увеличением температуры вплоть до температуры стеклования (T_c). Малые упругие деформации полимеров в стеклообразном состоянии объясняются значительным преобладанием сил межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия над энергией теплового движения молекул.

Участок кривой от T_c до температуры текучести (T_T) соответствует *высокоэластическому состоянию* (участок II на рисунке 3.1). Высокоэластическое состояние характеризуется большими обратимыми деформациями, происходящими под влиянием очень небольших нагрузок. Вблизи T_c энергия теплового движения возрастает настолько, что возникает возможность движения отдельных сегментов. Молекулы полимера в области высокоэластической деформации способны к конформационным изменениям. При температуре, близкой к T_T , в полимере деформации увеличиваются и при T_T переходят из высокоэластических деформаций к вязкому течению.

Выше температуры текучести T_T (участок III на рис. 3.1) полимер течет, находясь в *вязкотекучем состоянии*. При течении молекулы полимеров путем последовательного перемещения сегментов передвигаются друг относительно друга, при этом развиваются в основном необратимые (пластические) деформации. Плотность упаковки макромолекул в вязкотекучем состоянии аналогична плотности жидкости и ниже плотности упаковки в высокоэластическом со-

стоянии. Подвижность кинетически связанных структурных единиц (сегментов) высокая и превышает их подвижность в стеклообразном и высокоэластическом состоянии.

Кристаллический полимер при невысоких напряжениях и температурах ведет себя как твердое тело, его деформация мала и зависит от степени кристалличности, снижаясь по мере ее роста. Выше температуры плавления кристаллов ($T_{пл}$) деформация полимера резко возрастает, и полимер может перейти либо в высокоэластическое состояние при условии $T_T > T_{пл} > T_c$ (кривая 2 на рисунке 3.2), либо в вязкотекучее – при условии $T_T < T_{пл}$ (кривая 1 на рисунке 3.2). Термомеханические кривые кристаллических полимеров представлены на рисунке 3.2.

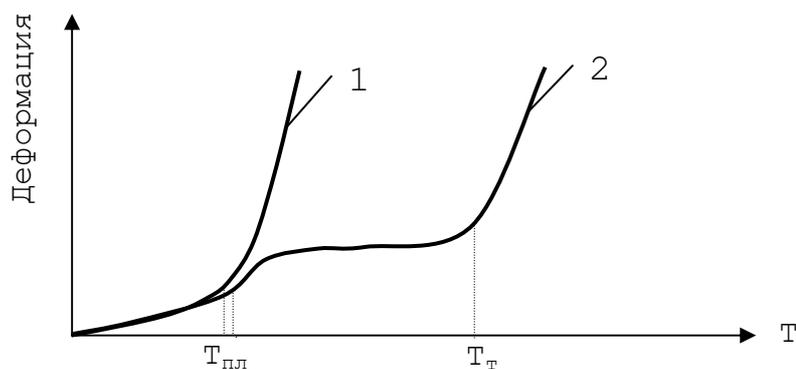


Рисунок – 3.2 Термомеханические кривые кристаллических полимеров
1 - $T_T < T_{пл}$, 2 - $T_T > T_{пл} > T_c$

Кристаллические полимеры при нагревании их выше температуры кристаллизации переходят, в зависимости от величины молекулярной массы и жесткости цепей, в высокоэластическое или вязкотекучее состояние. Так, кристаллический полиэтилен выше $T_{кр}$ переходит в высокоэластическое состояние (кривая 2, рисунок 3.2), а полиамиды, как представители жесткоцепных полимеров, переходят в вязкотекучее состояние, минуя высокоэластическое (кривая 1, рисунок 3.2.).

В зависимости от фазового или физического состояния при переработке и

эксплуатации все полимерные материалы можно условно разделить на несколько групп:

- *пластические массы (пластмассы)* – линейные или разветвленные полимеры или олигомеры, которые при переработке находятся в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном или кристаллическом состоянии, так как температура их стеклования или плавления обычно существенно выше комнатной;

- *эластомеры* – линейные или разветвленные полимеры или олигомеры, которые перерабатываются в вязкотекучем состоянии, затем сшиваются в трехмерную сетку и эксплуатируются в высокоэластическом состоянии, температура стеклования у таких полимеров существенно ниже комнатной.

Область вязкотекучего состояния полимеров играет значительную роль при переработке эластомеров и пластических масс. Что касается эластомеров, то основные процессы их переработки (изготовление резиновых смесей, литьё под давлением, компрессионное формование, шприцевание, каландрование и другие) связаны с необходимостью развития в полимере необратимых деформаций, то есть перевода эластомера в область вязкотекучего состояния. В связи с этим анализ основных закономерностей течения полимерных материалов и, в частности, эластомеров и композиций на их основе, имеет важное значение при разработке рецептуры резиновых смесей, выборе технологического оборудования для их изготовления и дальнейшей переработки и установления технологических параметров переработки.

3.4 Влияние молекулярной массы на температуры физических переходов и интервал высокоэластичности

Наличие высокоэластической деформации – уникальная особенность полимеров. В чем причина более сложной зависимости деформации от температуры у полимеров по сравнению с низкомолекулярными веществами и каков ме-

ханизм происходящих при этом процессов?

Для объяснения этих явлений сравним термомеханические кривые для низкомолекулярных веществ (рис.3.3) и полимеров (рис. 3.4).

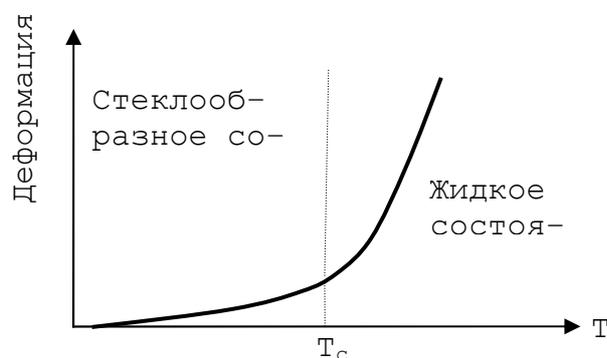


Рисунок 3.3 – Термомеханическая кривая для низкомолекулярных стекол

При низких температурах деформации низкомолекулярных стекол очень малы и обратимы, что соответствует твердому (стеклообразному) состоянию вещества, а при высоких температурах деформации велики и необратимы, что характерно для текучих тел (рис.3.3.). Для низкомолекулярных аморфных веществ переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние происходит в результате постоянного нарастания кинетической энергии молекул, увеличения их подвижности и разрушения межмолекулярных связей. В этом случае величина деформации при нагревании или охлаждении изменяется монотонно соответственно изменению вязкости с температурой. Переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние протекает достаточно быстро из-за незначительных размеров молекул. По мере увеличения молекулярной массы требуется большее количество энергии на осуществление внутреннего вращения и тем более передвижения молекул, поэтому температура стеклования повышается.

В случае высокомолекулярных тел зависимость деформации от температуры носит более сложный характер и определяется молекулярной массой полимера.

Возникает вопрос, с какой величины молекулярной массы можно считать

вещество с цепными молекулами – полимером. Следует сразу подчеркнуть, что не существует определённого значения молекулярной массы, разделяющего высокополимеры и низкомолекулярные вещества. В каждом полимергомологическом ряду этот переход определяется характером сил взаимодействия между атомами в молекулах, т.е. величиной гибкости молекул. Переходная область от неполимерных тел к полимерным должна определяться либо возникновением высокоэластического состояния, либо появлением характерных особенностей стеклообразного состояния.

На рисунке 3.4 приведены термомеханические кривые для ряда линейных полимергомологов.

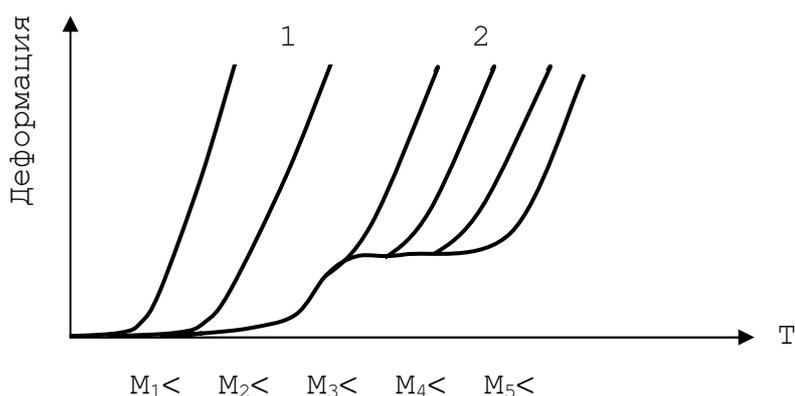


Рисунок 3.4 – Термомеханическая кривая для полимеров одного гомологического ряда с различными молекулярными массами (M)

Как видно из рисунка 3.4, кривые температурной зависимости деформации аморфных полимеров подобны такой же кривой для низкомолекулярных стекол (см. рис. 3.3) лишь до определенной молекулярной массы (M_3), назовем ее *критической молекулярной массой*. При этом с увеличением молекулярной массы полимера вплоть до критической T_c повышается сначала очень быстро, потом медленно и затем достигает постоянного значения. То есть низкомолекулярные полимергомологи могут находиться только в двух состояниях: стеклообразном и жидком, причем температуры их стеклования и текучести совпадают.

Начиная с определенной молекулярной массы полимергомолога (M_4), на кривой вырисовываются три участка, т.е. появляется область высокоэластического состояния (см. рис. 3.4). Появление у вещества высокоэластических свойств указывает на переход от низкомолекулярного вещества к полимеру.

С повышением молекулярной массы (в рассматриваемом примере выше M_3) T_c остается постоянной, а температура текучести и вместе с ней температурный интервал высокоэластичности T_c - T_T увеличиваются. Следовательно, разность T_T - T_c , характеризующая температурный диапазон высокоэластичности, тем больше, чем больше молекулярная масса полимера.

Критическая молекулярная масса, при которой достигается постоянство T_c и начинается «расщепление» температуры перехода на T_c и T_T , зависит от кинетической гибкости цепи полимера. У полимеров с очень гибкими цепями (полиизобутилен) T_c приобретает постоянное значение, начиная с $M = 1000$; у полимеров, цепи которых обладают малой кинетической гибкостью, T_c становится постоянной при $M = 12\ 000 - 40\ 000$ и выше (например у полистирола $M = 40\ 000$).

Очевидно, что длина цепи, начиная с которой проявляется её гибкость, может служить оценкой кинетической гибкости цепи. Эта длина цепи совпадает с величиной механического сегмента цепи. Механический сегмент – это минимальная длина молекулярной цепи полимера, начиная с которой проявляется её кинетическая гибкость.

Таким образом, высокомолекулярные полимеры с гибкими цепями характеризуются низкими температурами стеклования и высокими температурами текучести, т.е. широким температурным интервалом высокоэластичности (от $-70\ ^\circ\text{C}$ до $+200\ ^\circ\text{C}$). Высокомолекулярные полимеры с более жесткими цепями имеют высокие температуры стеклования и небольшой интервал эластичности (от $100\ ^\circ\text{C}$ до $160\ ^\circ\text{C}$).

Полимеры, обладающие еще меньшей гибкостью цепи, имеют очень высо-

кие значения T_c , и разность $T_T - T_c$ у них настолько мала, что практически они не проявляют высокоэластических свойств даже при повышенных температурах. В этом случае часто говорят о размягчении полимера. Наиболее жесткоцепные полимеры, как например политетрафторэтилен, вообще лишены высокоэластичности при повышенных температурах и не переходят в вязкотекучее состояние, а претерпевают термодеструкцию.

3.5 Влияние структуры полимера на температуру стеклования и величину $M_{кр}$

Практически все структурные изменения, приводящие к росту гибкости макромолекул, как правило, способствуют снижению T_c .

Гибкость макромолекулы в первую очередь зависит от химического строения звена. Наличие больших заместителей, например фенильных ядер, затрудняющих вращение сегментов, снижает гибкость цепи и способствует повышению температуры стеклования. Увеличение числа таких заместителей, например в сополимерах бутадиена со стиролом (при содержании стирола 15 и 30 %), также приводит к росту T_c . Полярные группы, как и увеличение их количества способствуют повышению T_c за счет возрастания межмолекулярного взаимодействия. Разветвленность макромолекул и наличие сшивок между макромолекулами также способствуют повышению температуры стеклования.

Величина критической молекулярной массы ($M_{кр}$), как было отмечено выше, зависит от кинетической гибкости цепи и уменьшается с увеличением ее гибкости.

Смеси совместимых каучуков имеют несколько T_c , характерных для каждого компонента в отдельности.

В таблице 3.1 приведены значения T_c для некоторых полимеров.

Таблица 3.1 – Температуры стеклования полимеров

Полимер	T _c , °C
Полидиметилсилоксан	-123
Полиизобутилен	-74
Полиизопрен (каучуки НК и СКИ-3)	-73
Поливинилхлорид	82
Полистирол	100
Полибутадиен (каучук СКД)	от -102 до -112
Сополимеры бутадиена, стирола или α-метилстирола (каучуки СКС-30 и СКМС-30)	от -52 до -64
Сополимеры бутадиена и акрилонитрила:	
каучук СКН-18	
каучук СКН-26	от -47 до -56
каучук СКН-40	от -40 до -42
Сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (каучук СКФ-32)	от -20 до -30
	от -18 до -20

3.6 Лабораторная работа. Определение температур физических переходов полимера

Цель работы: изучить фазовые и физические состояния полимеров, ознакомиться с методами определения температур физических переходов, изучить влияние структуры полимера на температуры фазовых и физических переходов.

Содержание работы:

1. Определить температуры физических переходов в полимере термомеханическим методом.
2. Построить термомеханическую кривую исследуемого полимера и определить температуру стеклования и температуру текучести.

Описание лабораторной установки

1) Описание установки для снятия термомеханических кривых (рис.3.5).

На рисунке 3.5 представлена установка для снятия термомеханических кривых: на массивной станине 15 прибора укреплена стойка 4 с направляющими

ми 9, по которым в вертикальном направлении может перемещаться каретка 5. Фиксирование каретки по вертикали производится с помощью винта 14. На подвижной каретке 5 укреплена измерительная часть прибора, которая состоит из индикатора часового типа 3, указывающего величину перемещения связанного с ним нагружающего стержня 6. На верхнем конце стержня расположена площадка 2 для установки груза 1. Внизу стержень 6 оканчивается цилиндрическим пуансоном 8, упирающимся в образец. Образец помещается на нижнюю площадку 10, связанную посредством направляющих стержней 7 с неподвижной частью измерительной системы – кареткой 5. В верхнюю грань образца упирается нагружающий стержень 6.

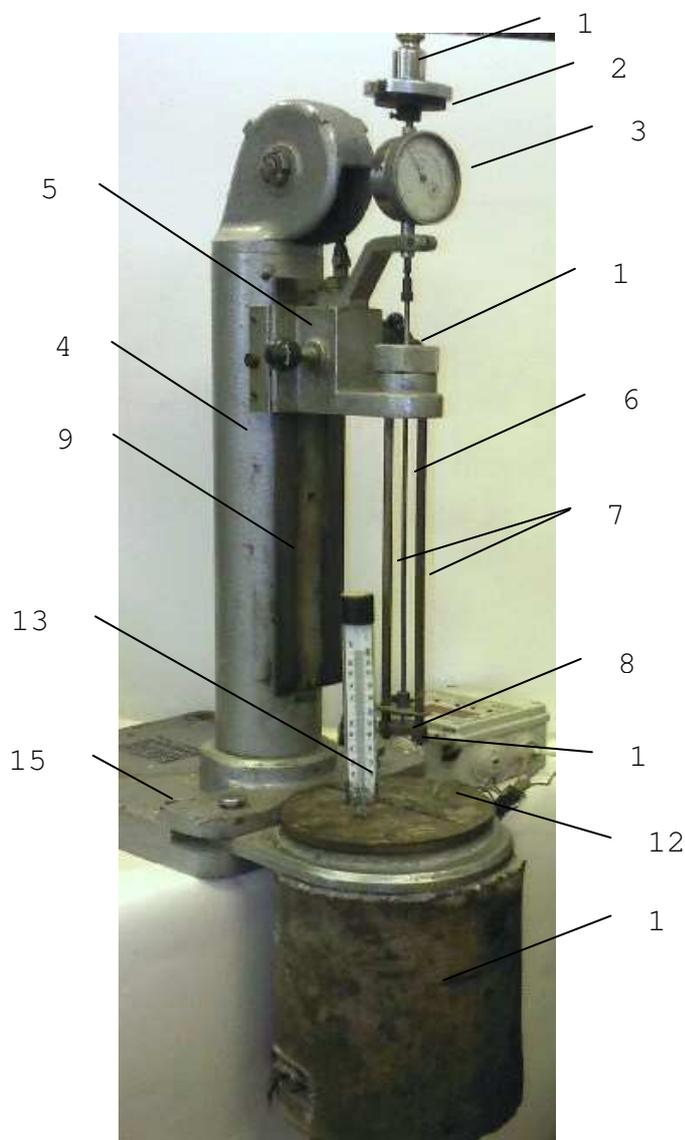


Рисунок 3.5 – Установка для снятия термомеханических кривых

Таким образом, нижняя площадка *10*, направляющие стержни *7*, каретка *5* и индикатор составляют неподвижную часть измерительной системы, в то время как нагружающий стержень *6*, связанный со стрелкой индикатора, площадка *2* и груз *1* составляют подвижную часть, действующую на образец, расположенный на нижней площадке.

Величина деформации при нагружении определяется по шкале индикатора с точностью до 0,01 мм. Путем перемещения каретки *5* вниз, нижняя часть измерительной системы с испытуемым образцом может быть помещена в термостат *11*, обогреваемый электронагревателем. Контроль температуры в камере осуществляется с помощью термометра *13*, контроль температуры образца – с помощью термопары *12*. Для создания необходимой температуры служит регулируемый трансформатор, позволяющий изменять электрическое напряжение на электронагревателе, контролируемое вольтметром.

2) Образцы для исследований представляют собой прямоугольные пластинки со стороной 10×20 мм и толщиной 5 мм.

Требования техники безопасности при выполнении данной работы являются общими для химических лабораторий и находятся в папке инструкций.

Методика проведения эксперимента и обработка результатов

Исследования по определению температур физических переходов проводятся с образцами, являющимися типичными представителями аморфных полимеров, таких как, например, полиметилметакрилат и поливинилхлорид.

Каждой подгруппе студентов выдается по одному образцу. Величины нагрузок задаются преподавателем.

Испытание на приборе для снятия термомеханической кривой проводится следующим образом:

1) Установить образец так, чтобы пуансон упирался в центр образца.
2) Опустить измерительную систему с образцом в термокамеру, после чего вставить термопару в центр образца.

3) Произвести расчет деформации под действием нагрузки P . Исходное положение нагружающего стержня должно быть таким, чтобы он не касался образца. Нуль шкалы индикатора совмещается со стрелкой. Величина деформации отсчитывается по индикатору через 30 с после установки груза P , после чего стержень приводится в исходное положение. При последующих нагружениях не следует вновь определять нулевую деформацию, стержень вместе с грузом P опускается на образец, и через 30 с производится отсчет деформации.

4) При каждом повышении температуры образца на $10-15^{\circ}\text{C}$ вновь производится измерение величины деформации под действием груза P через 30 с после нагружения. Увеличение температуры осуществляется путем увеличения напряжения на электронагревателе. После каждого изменения электрического напряжения необходимо выждать, пока в термокамере не установится постоянная температура, при этой температуре нужно прогреть образец в течение 3-5 мин.

После окончания опыта необходимо отключить термокамеру, убрать термометр и термопару; поднять измерительную систему вверх; и затем остудить до комнатной температуры термокамеру, используя для этого вентилятор.

Повторить опыт, но уже с другой нагрузкой. Образец можно использовать тот же, лишь передвинув его по площадке 10 (рис.3.5)

Экспериментальные данные заносятся в таблицу 3.2.

Таблица 3.2 – Зависимость деформации (ϵ) от температуры при различных нагрузках (P)

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Величина деформации (ϵ), мм		
	P_1 , г	P_2 , г	P_3 , г

P_1, P_2, P_3 – масса грузов, при которых происходит определение зависимости де-

формации от температуры, задается преподавателем

По табличным данным построить термомеханические кривые (ТМК) в координатах деформация (ϵ , мм) – температура (T , °C) для каждой нагрузки.

По ТМК определить текучести (T_T) и размягчения (T_p) путем продолжения прямолинейных участков до пересечения друг с другом, как показано на рисунке 3.6. Проекция точки пересечения на ось температур дает соответствующий результат.

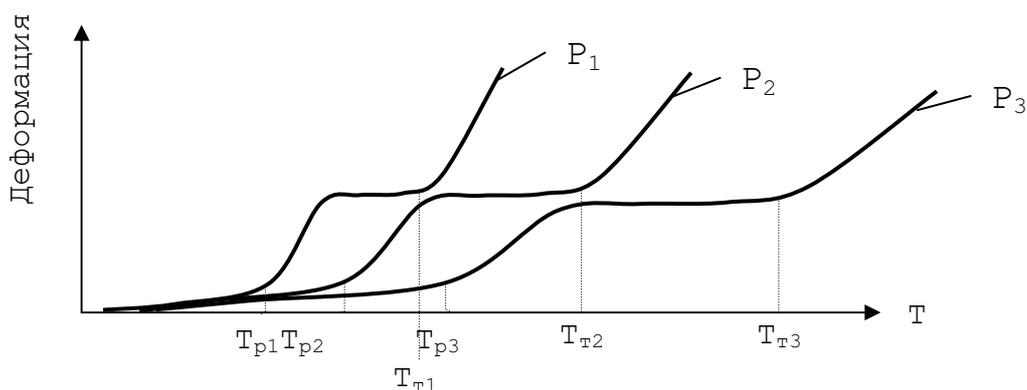


Рисунок 3.6 – Термомеханические кривые для нахождения температур текучести и размягчения при нагрузках P_1, P_2 и P_3 ($P_1 > P_2 > P_3$)

По полученным значениям T_{p1}, T_{p2}, T_{p3} и T_{t1}, T_{t2}, T_{t3} , соответствующим нагрузкам P_1, P_2, P_3 соответственно, строятся зависимости $T_p=f(P)$ и $T_T=f(P)$ и экстраполяцией прямой к $P = 0$ определяется температура стеклования T_c и T_T (рис.3.7).

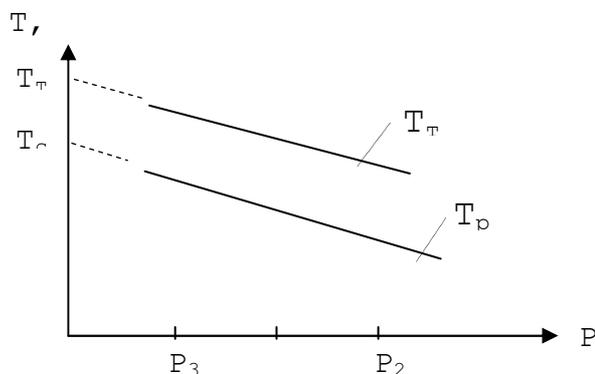


Рисунок 3.7 – Графическое определение температуры стеклования и текучести полимера

Контрольные вопросы

- 1) Агрегатные состояния веществ. Признаки, отличающие агрегатные состояния.
- 2) Дать определение понятия «фаза».
- 3) Дать определение понятиям «дальний» и «ближний» порядок.
- 4) Фазовые состояния вещества. Признаки, отличающие фазовое состояние от другого.
- 5) Как связаны между собой агрегатные и фазовые состояния веществ.
- 6) Охарактеризовать процессы кристаллизации и стеклования.
- 7) Дать определения фазовым переходам первого и второго рода.
- 8) Назвать возможные физические состояния полимеров. Методика термомеханического анализа.
- 9) Привести термомеханическую кривую аморфного полимера. Охарактеризовать деформационное поведение полимера, находящегося в различных физических состояниях.
- 10) Привести термомеханические кривые для кристаллических полимеров. Какие факторы влияют на вид термомеханической кривой кристаллического полимера.
- 11) Объяснить влияние молекулярной массы полимера на температуру стеклования.
- 12) Объяснить влияние молекулярной массы на температуру текучести.
- 13) Объяснить влияние молекулярной массы на температурный интервал высокоэластичности.
- 14) Назвать факторы, определяющие критическую молекулярную массу и гибкость полимерной цепи. Дать определение понятия кинетический сегмент.

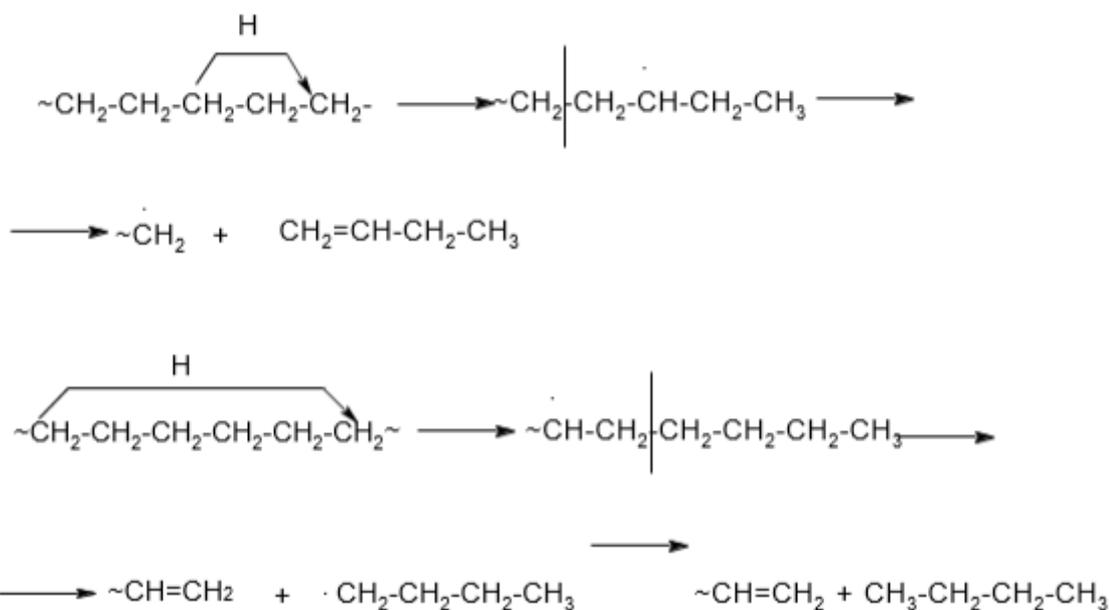
4. РЕАКЦИИ В ЦЕПЯХ ПОЛИМЕРОВ, ПРИВОДЯЩИЕ К УМЕНЬШЕНИЮ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Уменьшение молекулярной массы полимера происходит в результате разрушения основной цепи макромолекулы. Этот процесс носит название *деструкции полимеров*.

Деструкция полимера может протекать в результате разрыва или распада (деполимеризации) основной цепи, отщепления или разрушения заместителей (боковых групп макромолекул). Она происходит под влиянием внешних воздействий на полимер. Это действие тепла, света, кислорода, механических напряжений, проникающей радиации, а также биологических и других факторов. Деструкция полимеров приводит к изменению их строения, физических и механических свойств.

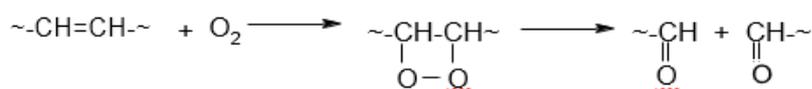
Различают следующие виды деструкции макромолекул: термическую, термоокислительную, фотохимическую, радиационную, химическую, механическую.

Термическая деструкция обычно протекает под действием повышенных температур. При этом наряду с понижением средней молекулярной массы полимера и изменением его структуры происходит деполимеризация, т.е. отщепление мономера. Так, например, при 700 °С деполимеризация полимера происходит с выходом мономера 60–65 %, деполимеризация полиметилметакрилата – с выходом 90–95 %. Ниже приводятся примеры образования отдельных углеводов при термическом распаде полиэтилена:



Термоокислительная деструкция происходит под действием высоких температур в присутствии кислорода.

Если в цепи полимера содержатся двойные связи, то возможно прямое присоединение к ним кислорода с образованием гидроперекисей и с последующим разрывом цепи:



Термоокислительная деструкция состоит из трех основных стадий: иницирование, рост реакционной цепи и обрыв цепи. Среди продуктов окисления можно обнаружить большое количество низкомолекулярных веществ – воды, альдегидов, спиртов и т.д.

Фотоокислительная деструкция вызывает ухудшение механических свойств полимера при его эксплуатации в условиях естественного освещения.

Радиационная деструкция – это процесс разрушения макромолекул под влиянием излучения высокой энергии (γ -лучи, α -частицы и др.). Под действием радиоактивного излучения на макромолекулу в ней происходит разрыв

связей различного типа. Например, для полиметилметакрилата процесс деструкции соответствует схеме реакции:

Механическая деструкция – это разрушение макромолекул под действием механических напряжений. Основная причина механической деструкции заключается в неравномерном распределении напряжения по отдельным связям и в существовании «перенапряженных» участков макромолекул.

Химическая деструкция полимеров – вызывается действием химических агентов: кислот, щелочей, воды и др. Склонность к гидролизу определяется структурой макромолекулы. Карбоцепные полимеры более устойчивы к гидролизу, чем гетероцепные. Среди гетероцепных полимеров наиболее легко гидролизуются полиацетали, сложные полиэфиры, полиамиды.

При эксплуатации и хранении полимеры стареют, что проявляется в изменении комплекса их свойств в худшую сторону. Активному старению полимеров способствует их деструкция.

Наибольшее практическое значение имеют термоокислительная и фотоокислительная деструкция. Первая может привести к быстрому разрушению полимера в процессе переработки или эксплуатации при повышенной температуре, а вторая вызывает ухудшение механических свойств полимера при его эксплуатации в условиях естественного освещения. Поэтому главная задача стабилизации полимеров заключается в изыскании эффективных ингибиторов (стабилизаторов), предотвращающих эти реакции.

4.1 Методы термического анализа

Дифференциальный термический анализ (ДТА)

Сущность метода ДТА или термической спектроскопии заключается в определении тепловых эффектов, сопровождающих нагревание или охлаждение веществ. Выполнение этой задачи состоит в нагревании с постоянной скоростью подьема температуры анализируемого образца одновременно с инерт-

ным веществом (эталон, не претерпевающим в исследуемом интервале температур физических или химических превращений). В анализируемое вещество и эталон помещают две дифференциально соединённые через гальванометр термопары (рисунок 4.1).

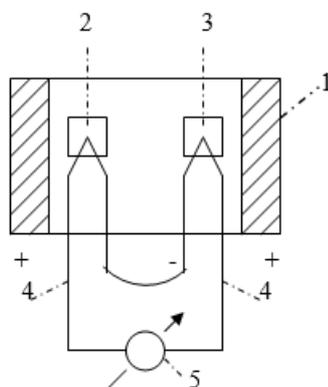


Рисунок 4.1 – Принципиальная схема метода ДТА: 1 – печь; 2 и 3 – тигли с инертным и испытуемыми веществами; 4 – термопары; 5 – гальванометр

При нагревании в термопарах возникают электродвижущие силы (ЭДС). Если температуры анализируемого и эталонного веществ одинаковы, то и ЭДС в обеих термопарах будут равны, поэтому стрелка гальванометра не отклоняется от нулевого значения. Такое положение сохраняется до тех пор, пока в анализируемом веществе не начнут происходить процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. С этого момента при эндотермическом процессе температура в анализируемом веществе будет ниже, чем в эталоне, в случае экзотермического – выше.

В результате этого в цепи дифференциально включенных термопар возникает разность ЭДС и гальванометр даст показания, соответствующие по направлению и величине разнице температур. Полученные результаты изображают графически как показано на рисунке 4.2.

Горизонтальная часть кривой и обозначенное пунктиром её положение является основной (базовой) линией, которая получается, если в веществе не происходят термические превращения. Кривые ДТА, которые прибор записывает

вадет автоматически, условно расположен так, что эндотермический пик находится внизу от основной линии, а экзотермический – вверх.



Рисунок 4.2 – Кривая ДТА

Термогравиметрический анализ

Метод ТГ или термогравиметрический анализ (ТГА) позволяет регистрировать изменение массы вещества W в зависимости от температуры T или времени при нагревании или охлаждении с регулируемой постоянной скоростью изменения температуры.

Изменение массы откладывают по оси ординат (сверху вниз), а температуру или время оси абсцисс (рисунок 4.3).

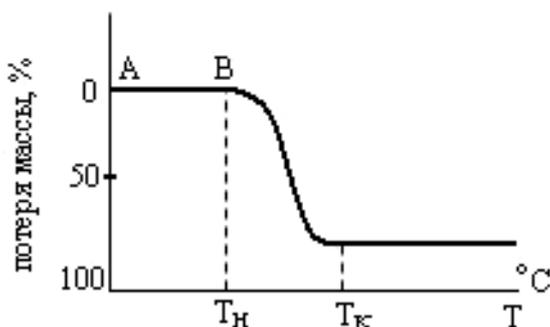


Рисунок 4.3 – Кривая ТГ одностадийного процесса

T_H – начальная температура, когда суммарное изменение массы веществ достигает чувствительности термовесов.

T_k – конечная температура, когда суммарное изменение массы веществ достигает максимального значения, соответствующего завершению реакции.

В приборах непрерывная регистрация W осуществляется на термовесах, принцип работы которых показан на рисунке 4.4.

Анализируемый образец помещают в тигель, опирающийся на коромысло весов. Тигель нагревают в электропечи так, чтобы температура в печи, которая измеряется милливольтметром и автоматически регистрируется, повышалась равномерно.

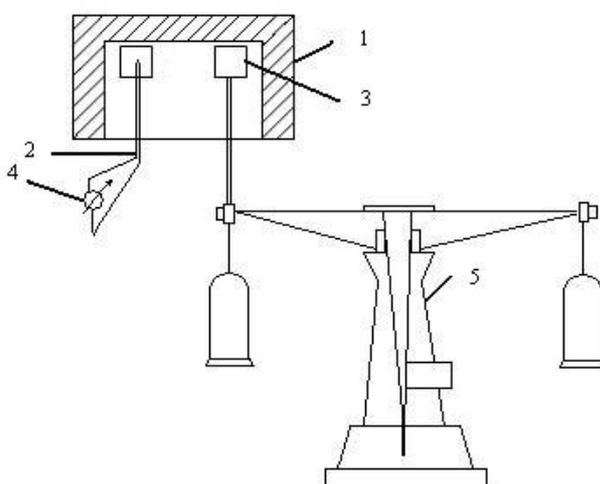


Рисунок 4.4 - Схема работы термовесов

1 – печь; 2 – термопара; 3 – тигель; 4 – милливольтметр; 5 – весы

Дифференциальная термогравиметрия

Для облегчения результатов ТГ анализа применяют дифференциальную (дериwативную) термогравиметрию. Дифференцирование ТГ кривой осуществляется на ЭВМ или по методу, описание которого приведено ниже. Фирмой «МОМ» (Венгрия) сконструирована для дифференцирования ТГ кривой установка, работающая по принципу индукции. В этой установке вместо одной чаши термовесов установлена индукционная катушка, которая размещена в

поле двух подковообразных магнитов и подключена к гальванометру (рис. 4.5).

Этим устройством можно регистрировать кривую изменения массы образца (кривая ТГ) и её производную, т.е. кривую скорости изменения массы образца (кривая ДТГ). Когда коромысло отклоняется от положения равновесия, перемещается и катушка, витки которой пересекают силовые линии магнита, и в ней возникает индукционный ток, напряжение которого пропорционально скорости движения катушки. Таким образом кривая ДТГ отражает скорость уменьшения или увеличения массы образца.

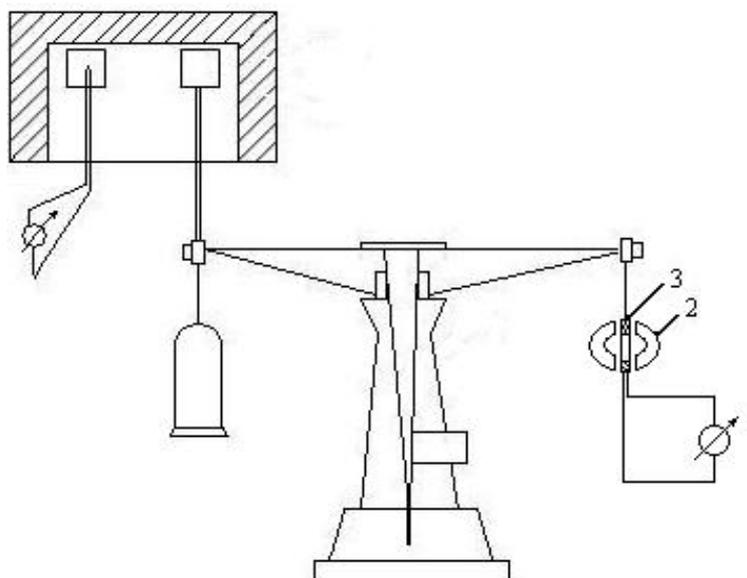


Рисунок 4.5 – Схема установки для регистрации дифференциальной термогравиметрической кривой: 1 – гальванометр; 2 – магнит; 3 – индукционная катушка

Сопоставительный анализ кривых ТГ и ДТГ даёт более полную картину процессов, происходящих в образце при нагреве. Если на кривой ТГ плотно следующие один за другим процессы трудноразличимы, то на кривой ДТГ они ясно видны (рис. 4.6).

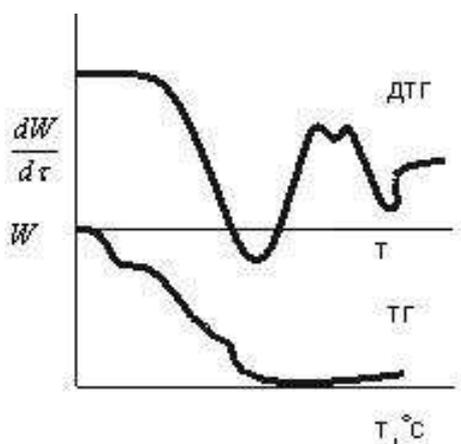


Рисунок 4.6 – Обычная (ТГА) и дифференциальная (ДТГ) кривые термogrавиметрии

Приборы для синхронного проведения ДТА, ТГА и ДТГ

Методом ДТА определяют направление и величину энтальпии химических реакций и фазовых превращений веществ. Термogrавиметрическими измерениями определяют процессы изменения массы веществ при нагревании. На основании кривой ТГ производят стехиометрические расчёты и вычисляют процентное содержание веществ в анализируемом образце.

Сопоставительный анализ кривых ДТА, ТГА и ДТГ дает дополнительную информацию о характере протекающих в образце процессов.

Фирмы «Неч» (ФРГ), «МOM» (Венгрия), «Дю Понт» (США) выпускают приборы для синхронного проведения анализа методами ДТА, ТГА и ДТГ. Одним из таких приборов, применяемым для исследования полимеров и ингредиентов резиновых смесей, является Дериватограф Эрдеи и Паулик фирмы «МOM». Схема устройства Дериватографа представлена на рисунке 4.7.

Дериватограф работает в автоматическом режиме и кривые, характеризующие изменения в образце, регистрируются на фотобумаге, закреплённой на барабане.

Так как целью анализа является определение температур, при которых происходят различные превращения, то в дериватографе предусмотрена запись температурной кривой. Эту кривую можно оценить лишь при наличии на

термограмме калибровочной разлиновки, которую получают, устанавливая перед оптической щелью разлиновочный шаблон.

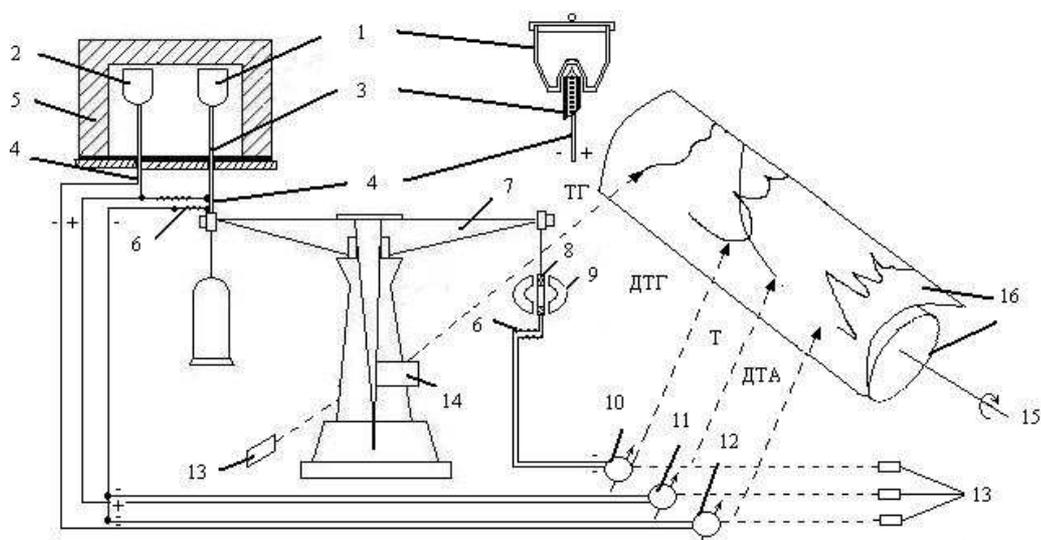


Рисунок 4.7 – Схема устройства Дериватографа: 1 – тигель для образца; 2 – тигель для инертного материала; 3 – фарфоровая трубка; 4 – термопары; 5 – электрическая печь; 6 – отвод тока; 7 – весы; 8 – катушка; 9 – магнит; 10 – ДТГ-гальванометр; 11 – Т-гальванометр; 12 – ДТА-гальванометр; 13 – лампы; 14 – оптическая щель; 15 – фоторегистрирующий валик; 16 – фотобумага

Обработка результатов дериватографических исследований

Определение характеристических температур

Пример оценки характеристических температур на кривой ДТА показан на рисунке 4.8.

На калиброванном бланке температурная шкала (T , °C) отложена на оси ординат. Для перенесения её на ось абсцисс необходимо воспользоваться полученной после проведения испытания температурной прямой T . С этой целью от температурных точек шкалы проводят параллельные оси абсцисс прямые до пересечения с температурной прямой T (т.е. от точки B) опускают перпендикуляр на ось абсцисс (отрезок BC).

Определение температур, соответствующих характеристическим точкам на кривых ДТА, ДТГ и ТГА может быть осуществлено и без перенесения температурной шкалы на ось абсцисс. На рисунке 4.8 показан пример определе-

ния температуры эндотермических пиков. Из вершин пика проводят прямую до пересечения с температурной прямой Т (отрезки DE и KL) и из точек пересечения проводят прямые параллельные оси абсцисс до пересечения с температурной шкалой (отрезки EF и LM).

Температурная прямая Т может регистрироваться как в случае измерения температуры в анализируемом веществе, так и в эталоне. Дериватографические исследования будут корректны, если кривые ДТА, ТГА и ДТГ, зарегистрированные как функции времени, оцениваются в зависимости от температуры анализируемого образца.

На значение характеристических температур влияет и скорость подъема температуры в печи, которая в Дериватографе может варьироваться от 1 до 25 °/мин. Скорость вращения регистрирующего барабана (скорость сканирования) может составлять 1 оборот за 50, 100, 200 и 400 мин.

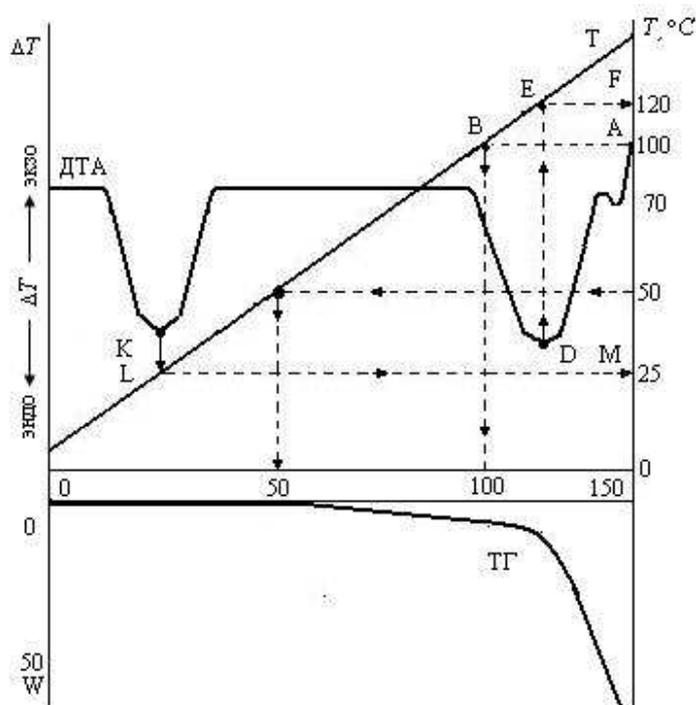


Рисунок 4.8 – Дериватограмма

Оценку дериватографической кривой производят для того, чтобы установить, в какую сторону изменяется энтальпия при химических реакциях, сопровождаемых изменением массы (термическая диссоциация, окисление), и при физических превращениях, не сопровождающихся изменением массы (изменение агрегатного состояния, перекристаллизация). В результате исследования определяют характеристические температуры или интервалы температур, в которых происходят физико-химические процессы.

Кривые ДТА обычно используют для качественной, а иногда и для количественной оценки энтальпии.

Результаты ДТА могут быть использованы для идентификации или предварительного анализа веществ. Поскольку кривая ДТА предоставляет сведения как о химических, так и о физических процессах, то она даёт больше характеристических точек для идентификации, чем кривые ТГА и ДТГ.

На основании литературно-справочных данных или результатов, полученных на моделях, можно путем сопоставления характеристических точек на кривых ДТА и дополнительно результатов ТГА и идентифицировать веществ.

Применение дериватографии для изучения химических превращений

Методами ДТА, ТГА и ДТГ изучают процессы получения полимеров (определяют оптимальные условия реакции и влияние состава на скорость) и химические превращения, происходящие в веществах при нагреве (устойчивость полимеров к окислению, их термостабильность; свойства ингредиентов резиновых смесей). Совместное применение методов ДТА и ТГА позволяет качественно и количественно характеризовать процессы, протекающие в веществе при нагреве.

Рассмотрим пример дериватографического анализа резиновых смесей, вулканизуемых при высоких температурах, в качестве ингредиента, предотвращающего порообразование.

Технический CaO содержит CaCO₃ и Ca(OH)₂, количество которых при хранении увеличивается за счет взаимодействия CaO с углекислым газом и влагой воздуха.

Совместное применение методов ДТА и ТГА позволяет в процессе одного испытания определить содержание в образце CaO, CaCO₃ и Ca(OH)₂ (рис. 4.9).

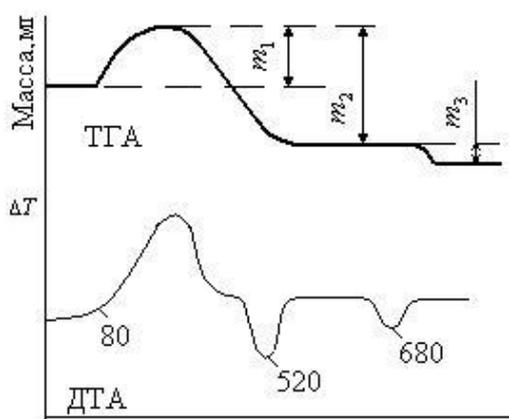


Рисунок 4.9 – Дериватограмма CaO

Экзотермический пик на кривой ДТА, начинающийся при температуре 80 °С и сопровождающийся увеличением массы образца, обусловлен взаимодействием: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ (влага воздуха) = $\text{Ca(OH)}_2 + Q$.

Возникновение эндотермического пика и уменьшение массы образца при 520°С обусловлено разложением Ca(OH)_2 (содержавшегося в исходном веществе и образовавшегося при испытании) с выделением воды. Таким образом по кривой ТГА определяют массу прореагировавшей с CaO воды (m_1) и суммарное количество воды, содержащейся в исходном веществе и образовавшейся при термическом испытании (m_2). По разности $m_2 - m_1 = m$ рассчитывают содержание Ca(OH)_2 ($X_1, \%$) в анализируемом веществе.

$$X_1 = \frac{74,8 \cdot m}{18 \cdot q} \cdot 100$$

где m – масса воды, выделившейся при разложении Ca(OH)_2 , г;

q – навеска CaO, г.

При температуре 680°C CaCO₃ разлагается на CaO и CO₂, что и объясняет уменьшение массы образца (m₃) и возникновение второго эндотермического пика. Содержание CaCO₃ и CaO (X₂ и X₃, %) определяют соответственно по формулам:

$$X_2 = \frac{m_3 \cdot 100,09}{42,08 \cdot q} \cdot 100 \quad (5.3)$$

$$X_3 = 100 - (X_1 - X_2) \quad (5.4)$$

4.2 Дифференциальный термический анализ полимеров

Преобразования, происходящие в полимерах при изменении температуры, могут быть физические и химические.

Физические превращения, происходящие в полимерах при нагревании, располагаются на кривой ДТА в следующем порядке: стеклование, кристаллизация, переходы типа «кристалл – кристалл», плавление, сшивание, окисление, отверждение и др. реакции, деструкция.

Стеклование – это переход полимера из жидкого или высокоэластичного состояния в стеклообразное при охлаждении или из кристаллического состояния – при нагревании. Стеклование, не являясь фазовым переходом, характеризуется постепенным изменением теплоемкости с изменением температуры. Это отражается отклонением кривой ДТА в сторону уменьшения значения T. За температуру стеклования (T_c) принимают температуру, соответствующую этому отклонению (рис. 4.10).

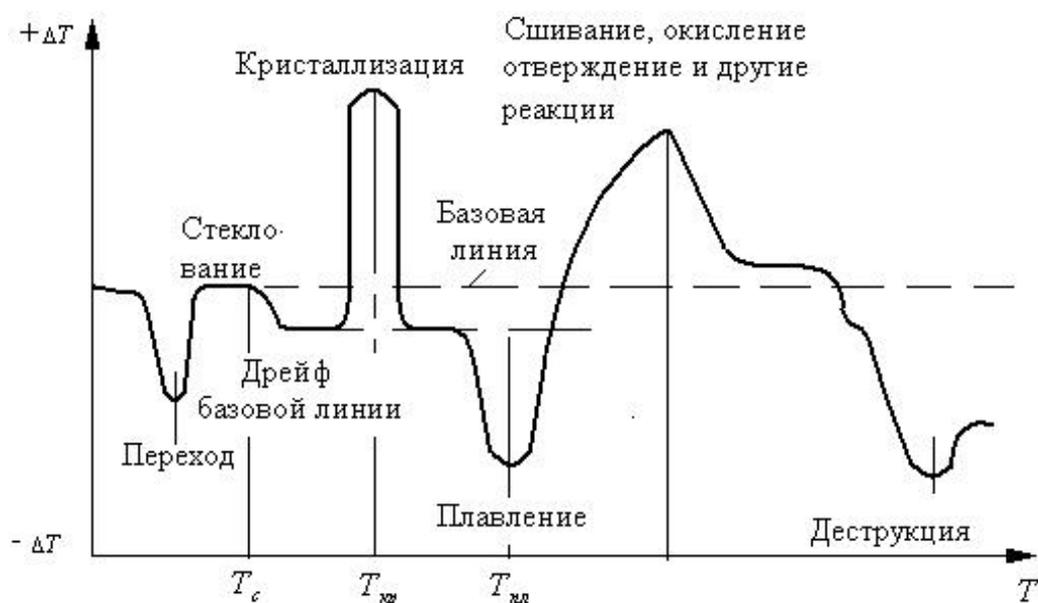


Рисунок 4.10 – Гипотетическая кривая ДТА полимеров

В таблице 4.1 приведены значения T_c некоторых полимеров.

Таблица 4.1 – Температуры стеклования полимеров

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$
Полидиметилсилоксан	-123
Полиизобутилен	-74
Полиизопрен	-73
Поливинилацетат	29
Полиэтилентерефталат	80
Поливинилхлорид	82
Полистирол	100
Полиметилметакрилат	105

Кристаллизация – это переход веществ из газообразного (парообразного), жидкого или твердого, аморфного состояния в кристаллическое, а также из одного кристаллического состояния в другое (рекристаллизация или вторичная кристаллизация). При кристаллизации из газовой и жидкой фаз выделяется тепло (экзотермический процесс), а рекристаллизация может протекать как с выделением, так и поглощением тепла.

В отличие от низкомолекулярных веществ кристаллизация полимеров протекает со значительно меньшей скоростью и обычно полимеры полностью в кристаллическое состояние не переходят.

Кристаллизация полимеров, сопровождаемая выделением теплоты, выражается появлением на кривых ДТА экзотермического пика в том случае, когда скорость кристаллизации выше скорости охлаждения или нагревания. Поэтому отсутствие экзотермических пиков на термограммах не доказывает того, что кристаллизация не происходит, т.к. она может идти очень медленно.

Плавление – это процесс перехода полимера из кристаллического состояния в аморфное, сопровождаемый эндотермическим эффектом.

Из-за дефектности кристаллической структуры полимеров эндотермический пик может проявляться в различных температурных интервалах. Ширина пика обусловлена неоднородностью полимера по молекулярной массе и особенностям его структуры (степень кристалличности, типы кристаллов и надмолекулярных структур). Началу плавления полимера соответствует резкое отклонение кривой ДТА от базовой линии, а температуре плавления $T_{пл}$ – максимум эндотермического пика.

На кривой ДТА с кристаллическими образованиями различной степени совершенства проявляется не один, а несколько пиков соответствующих плавлению. По площадям пиков оценивают теплоты плавления кристаллов.

Химические превращения. Методом ДТА изучают процессы образования и вулканизации резин, влияния состава на их, скорость, окисление, оценку термостабильности и термическую деструкцию. Более полные сведения о поведении полимеров при термическом воздействии дает совместно применение методов ДТА и ТГА.

4.3 Лабораторная работа. Определение температуры разложения полимеров

Цель работы: определить температуру разложения ПВХ по изменению

давления в системе; изучить возможность применение термических методов анализа (ДТА, ТГ) для определения температуры разложения химических соединений.

Задание

1. Провести испытания термической стабильности полимера.
2. Построить графики изменения температуры и давления в системе от времени.
3. Определить температуру разложения полимера и сделать вывод о термической стойкости испытанного полимера.

Реактивы и материалы:

Образцы полимеров (ПВХ и др.) в измельченном виде, тщательно высушенные от растворителей и влаги.

Оборудование:

Установка, изображенная на рисунке 4.11.

Проведение опыта

В пробирку 1 прибора помещают около 1 г исследуемого измельченного полимера, помещают её в баню и соединяют с помощью отвода со шлифом с жидкостным манометром. Шлиф и трехходовой кран необходимо смазать вакуумной смазкой, чтобы обеспечить герметичность системы. Поворотом трехходового крана 2 пробирку соединяют с жидкостным манометром 3, на расстоянии 10 см от пробирки в баню 4 помещают термометр со шкалой до 350 °С.

Включив нагрев бани, отмечают температуру по термометру и давление по манометру (разность уровней в трубках, мм) через 5 минут, затем через 1 минуту (при достижении температуры 150 – 200 °С). По результатам испытаний строят график изменения температуры и давления в манометре через определенные промежутки времени и находят температуру начала разложения полимера, как изображено на рисунке 3.2 (t).

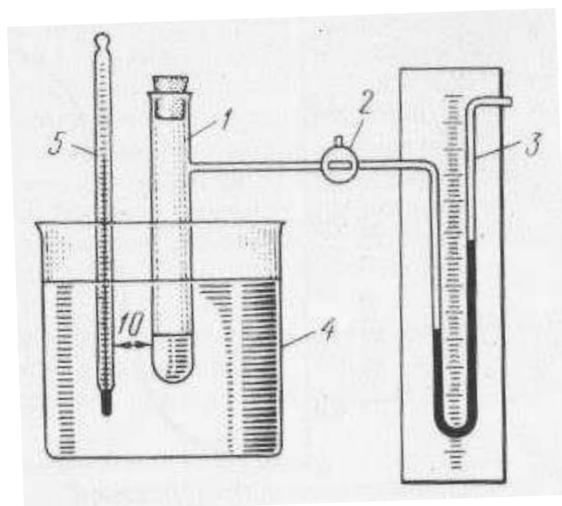


Рисунок 4.11 – Схема прибора для определения температуры разложения полимеров: 1 – пробирка, 2 – трехходовой кран, 3 – жидкостный манометр, 4 – песочная баня, 5 – термометр



Рисунок 4.12 – График зависимости температуры (1) и давления (2) от времени

В момент разложения полимера давление резко возрастает, что сопровождается скачкообразным изменением хода кривой (в точке А). Этому моменту соответствует определенная температура разложения полимера t , которая определяется графически на кривой изменения температуры. На точность определения температуры разложения влияет равномерность подъема температуры.

Образец для определения температуры разложения должен быть тщательно высушен от влаги и растворителей.

Таблица 4.2 – Форма записи результатов

Поли- мер	Масса образца, г		Время, мин	Т-ра, °С	Давление, мм.в.ст.	Температура разложения, °С
	до ис- пыта- ний	после испыта- ний				

Сравнить полученный результат с температурой разложения полимера, определенной с помощью дифференциального термического анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. «Химическая технология высокомолекулярных соединений». – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с.
2. Куренков, В.Ф. Химия и физика высокомолекулярных соединений: Учебное пособие для вузов. 3-е изд. перераб. и доп. – Казань: ООО «Инновационно-издательский дом» Бутлеровское наследие». 2009. – 292 с.
3. Тугов, И.И., Костыркина, Г.И. Химия и физика полимеров. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
4. Бартенев, Г.М., Зеленев, Ю.В. Курс физики полимеров. – М.: Химия, 1976. – 288 с.
5. Кулезнев, В.Н., Шершнева, В.А. Физика и химия полимеров. – М.: Высшая школа, 1988. – 313 с.
6. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
7. Гуль, В.Е., Кулезнев, В.Н. Структура и механические свойства полимеров. – М.: Высшая школа, 1979. – 351 с.
8. Сутягин, В.М., Бондалетова, Л.И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.
9. Козлов, Н.А., Митрофанов, А.Д. Физика полимеров: Учеб. пособие / Владим. гос. ун-т; Владимир, 2001. – 345 с.

Электронное учебное издание

Оксана Михайловна Новопольцева
Владимир Григорьевич Кочетков
Марина Петровна Спиридонова
Дарья Алексеевна Крюкова

Практикум по физике полимеров

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Н.И. Матвеева

Темлан 2021 г. Поз. № 11.

Подписано к использованию 19.11.2021. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,2.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.