

Министерство образования Российской Федерации
Волгоградский государственный технический университет
Кафедра «Металловедение и термическая обработка металлов»

Физико-механика полимеров

Методические указания к лабораторным работам

Волгоград 2004

УДК 678.5:620.22

Физико-механика полимеров. Методические указания к лабораторным работам / Сост. Н. А. Адаменко, А.В. Фетисов, Г.В. Агафонова; Волгоград. гос. техн. ун-т. – Волгоград, 2004 – 30 с.

В методических указаниях изложены основные представления о фазовых и физических состояниях полимеров, описаны методики дифференциально-термического, термогравиметрического и термомеханического анализов, показан расчет энергии активации процесса термодеструкции полимеров.

Предназначено для студентов направления 5518 при изучении курса «Физико-механика полимеров».

Ил. 9. Табл. 5.

Рецензент Э.В. Седов

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

© Волгоградский
государственный
технический
университет, 2004

Физические состояния полимеров

Полимеры могут кристаллизоваться или оставаться при всех температурах аморфными. В последнем случае они могут находиться в различных физических (релаксационных) состояниях: стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем. С каждым из физических состояний связан определенный комплекс свойств, и каждому состоянию отвечает своя область технического и технологического применения.

Переход из одного состояния в другое происходит в некотором интервале температур. Средние температуры, при которых наблюдается изменение физического состояния, называются температурами перехода. Температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое (и обратно) называется температурой стеклования (T_c), а температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (и обратно) называется температурой текучести (T_m).

Стеклообразное состояние.

Важнейшим релаксационным переходом в полимерах является температура стеклования T_c , обусловленная замораживанием кооперативной подвижности независимых кинетических элементов основной цепи макромолекул – сегментов. Температура стеклования разделяет стеклообразное и эластическое состояния аморфного полимера. При охлаждении полимера ниже T_c происходит фиксирование неравновесной (псевдоравновесной, или метастабильной) упаковки макромолекул – застекловывание полимера.

При понижении температуры ниже T_c уменьшается амплитуда колебаний и количество флуктуаций, приводящих к перескоку макромолекулы из одного положения в другое. Это, в свою очередь, приводит к увеличению плотности упаковки молекул и, следовательно, плотности всего образца. При

этом подвижность всех сегментов макромолекул становится ограниченной, и полимер переходит в стеклообразное состояние.

Если к такому полимеру приложить деформирующее усилие, то вначале, за счёт изменения валентных углов, возникает обратимая упругая деформация, величина которой невелика и обычно не превышает нескольких процентов. Как только напряжения станут соизмеримы с величиной межмолекулярных сил, начнется взаимное перемещение сегментов макромолекул.

При дальнейшем понижении температуры ниже температуры стеклования в образце наблюдается уменьшение теплового движения тех сегментов макромолекул, которые до этого обладали некоторой подвижностью. Величина механической энергии, необходимая для активации сегментов и изменения конформации макромолекул, может оказаться выше предела прочности. Полимер разрушается как хрупкое тело при ничтожно малой величине деформации. Температура, при которой наблюдается это явление, называется температурой хрупкости (T_{xp}).

Высокоэластическое состояние.

Если нагревать застеклованный полимер, то сразу после того, как будет превышена температура стеклования, образец начнёт размягчаться и переходить в высокоэластическое состояние. Последнее характеризуется относительно высокой подвижностью сегментов макромолекул. Это приводит к стремлению макромолекул принять самые разнообразные конформации. Наряду с двумя крайними конформациями – полностью выпрямленной и полностью скрученной – существует множество конформаций, обусловленных разной степенью изогнутости макромолекул.

При действии нагрузки макромолекулы, входящие в состав надмолекулярных образований, могут менять свою форму – из скрученных становиться более вытянутыми. Возможность такого изменения формы, вследствие спе-

цифической гибкости полимерной цепи, обеспечивает высокую эластичность полимера. После снятия нагрузки тепловое движение более или менее быстро, в зависимости от температуры и величины межмолекулярного взаимодействия, возвратит макромолекулу из вытянутой формы в прежнюю равновесную форму, обеспечив тем самым обратимый характер деформации.

Вязкотекучее состояние.

При дальнейшем повышении температуры полимер переходит в вязкотекучее состояние. В этом состоянии он способен необратимо течь под воздействием иногда сравнительно небольших внешних усилий. Процесс вязкого течения обязательно сопровождается раскручиванием макромолекул. Высокая вязкость материала может привести к значительному выпрямлению цепей и их ориентации в направлении приложения силы, что используется для получения ориентированных высокопрочных волокон и плёнок.

Физические состояния и границы их существования изучают многими структурными методами, но чаще всего их определяют по изменению механических свойств полимеров, которые очень чувствительны к структурным изменениям и релаксационным переходам. Так, для этой цели широко используют измерения деформируемости или податливости полимеров в широком интервале температур.

Деформируемость определяют термомеханическим методом, состоящим в измерении зависимости деформации полимера от температуры. При постоянной нагрузке эту зависимость называют термомеханической кривой.

На рис. 1 приведены три типа характерных термомеханических кривых. Они получены при нагревании с постоянной скоростью нагруженного образца полимера. Действующая нагрузка должна быть заданной и малой по величине, чтобы механические воздействия на полимер не приводили к изменению его структуры. Обычно термомеханические кривые получают при деформа-

ции одноосного сжатия, растяжения или сдвига.

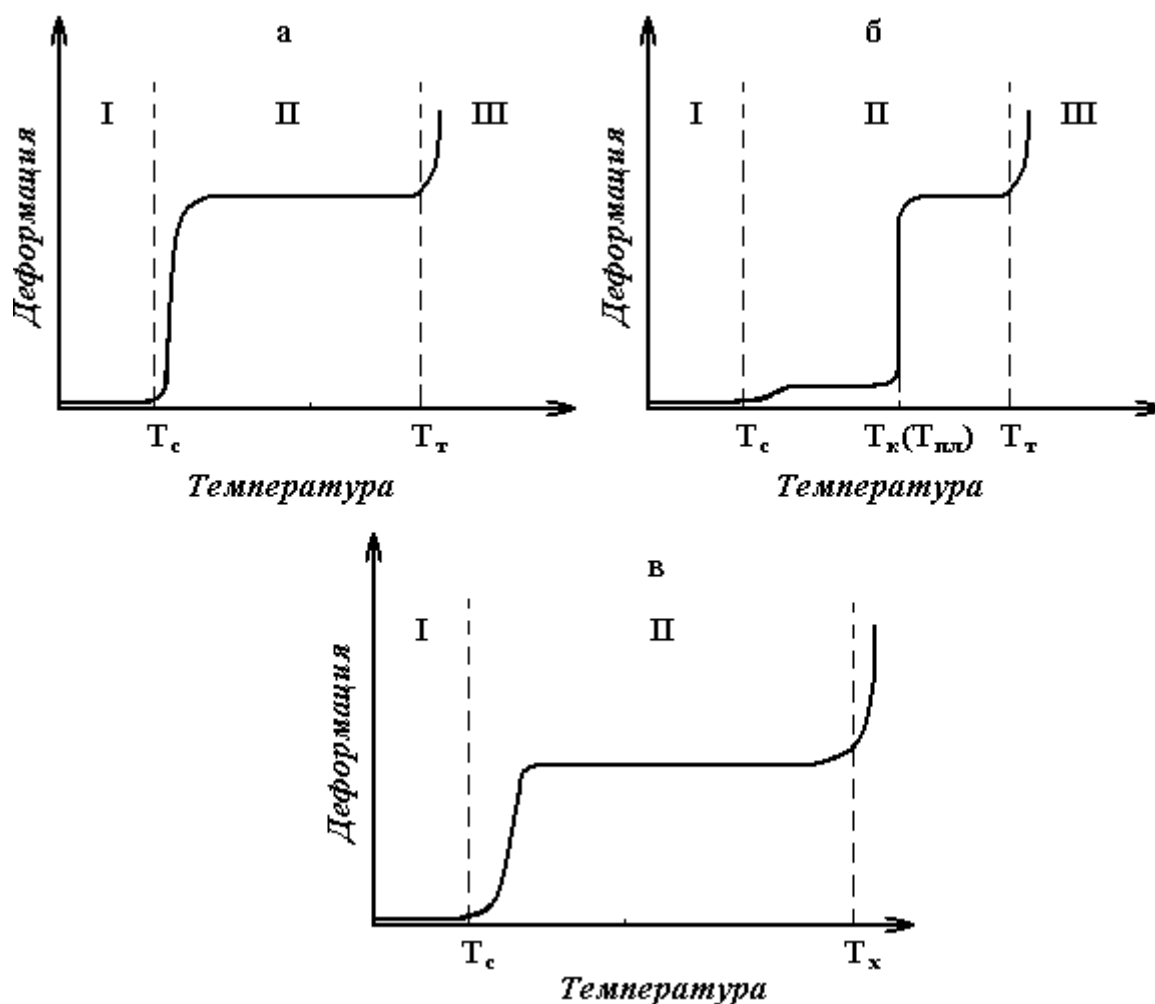


Рис. 1. Типичные термомеханические кривые для линейных – аморфных (а) и кристаллизующихся (б) полимеров и макросетчатого (в) полимера:

I – стеклообразное состояние; II – высокоэластическое; III – вязкотекучее состояние; T_c – температура стеклования; T_k – кристаллизации; $T_{пл}$ – плавления; T_t – температура начала вязкого течения; T_x – температура начала химического разложения.

При низких температурах все полимеры деформируются так же, как и низкомолекулярные твердые упругие тела. Если линейный полимер не кристаллизуется, то деформация с температурой изменяется по кривой *а*. Эта кривая свидетельствует о том, что полимер может находиться в трех физиче-

ских состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Каждому состоянию соответствует свой тип деформации. В стеклообразном состоянии (малые напряжения) наблюдается только упругая деформация $E_{упр}$ с высоким модулем упругости (2—50 ГПа). Такая деформация связана с изменением средних межатомных и межмолекулярных расстояний в полимере, а также с деформацией валентных углов макромолекул. При переходе через температуру стеклования к этой деформации добавляется обратимая высокоэластическая составляющая $E_{вэл}$, которая превосходит упругую составляющую в тысячи раз и характеризуется модулем высокоэластичности $E_{вэл} \approx 0,1-1$ МПа. Выше температуры текучести наблюдается еще одна составляющая деформация – вязкая $E_{вяз}$, которая приводит к постепенному накоплению остаточной деформации.

В общем случае деформация полимеров состоит из трех слагаемых, которые играют различную роль при низких и высоких температурах.

Если линейный полимер находится в кристаллическом состоянии, то ниже температуры плавления – температуры кристаллизации T_k он находится в твердом состоянии, но может различаться жесткостью ниже и выше температуры стеклования T_c (кривая б). Это связано с тем, что аморфная часть полимера также может находиться в разных физических (релаксационных) состояниях. В тех случаях, когда полимер слабо закристаллизован, то выше T_c он деформируется практически как некристаллический полимер. Типичный пример – поливинилхлорид.

При температуре T_k кристаллическая часть полимера плавится, и материал течет, т.е. переходит в вязкотекучее состояние.

Определение температур физических переходов в полимерах

Определение температур физических переходов в полимерах возможно,

например, с помощью термомеханического метода. Этот же метод может использоваться для быстрого определения таких важных характеристик полимерных материалов, как температуры стеклования, кристаллизации, начала химического разложения.

Пользуясь термомеханическим методом, можно провести сравнительные оценки молекулярной массы полимера без его растворения. Термомеханический метод позволяет выяснить способность полимера к структурированию, определить температуры начала образования поперечных связей и полного отверждения. По деформации полимера при постоянной температуре, измеряемой через равные промежутки времени, можно судить о скорости образования поперечных связей. Все эти характеристики очень важны для оценки технологических свойств полимеров.

При помощи термомеханического метода можно исследовать влияние различных веществ на отверждение полимеров; изучать влияние пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов на технологические свойства полимерных материалов.

Температуры физических переходов в полимерах могут быть определены также методом дифференциально-термического анализа.

Снятие термомеханических кривых

Для снятия термомеханических кривых (ТМК) используется прибор ТМИ-1.

Установка типа ТМИ-1, представляет собой прибор, предназначенный для записи термомеханических кривых полимеров, приготовленных для испытания в виде таблеток, при различных постоянных нагрузках – от 0,5 до 200 г/мм в интервале температур от -50 до +300°C, на воздухе.

Деформация образца измеряется в широком интервале температур. Образец равномерно нагревается, что приводит к установлению зависимости де-

формации от температуры. Нагревание образца с постоянной скоростью осуществляется прибором для регулирования температуры термоблока.

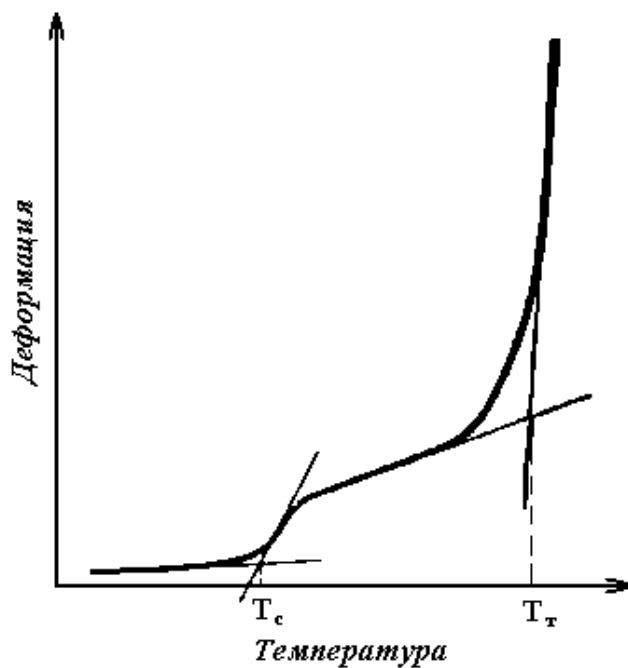


Рис. 2. Термомеханическая кривая поливинилхлорида ($T_c = 80^\circ\text{C}$, $T_r = 180^\circ\text{C}$).

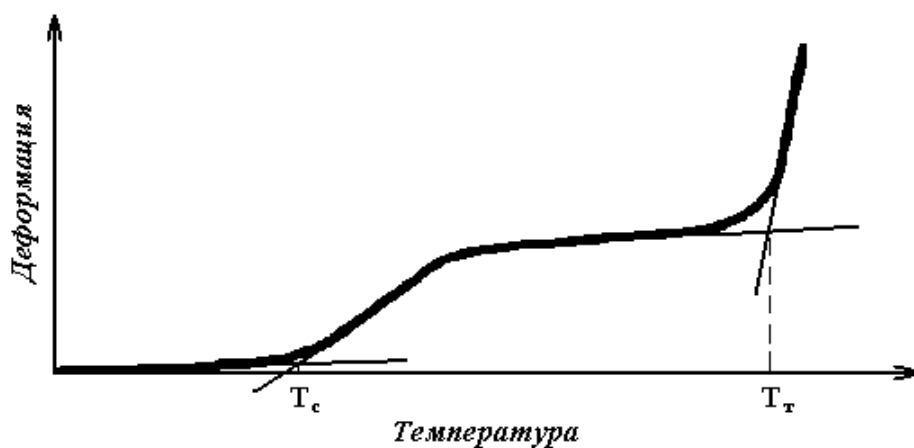


Рис. 3. Термомеханическая кривая эпоксидной смолы, отвержденной полиэтиленполиамином ($T_c = 96^\circ\text{C}$, $T_r = 245^\circ\text{C}$).

Типичные ТМК для термопластичных и термореактивных полимеров приведены на рис. 2 и 3.

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ полимеров.

Дифференциальный термический анализ.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) применяется для изучения процессов, возникающих в полимере при непрерывном нагреве или охлаждении. ДТА основан на определении температуры, при которой нагреваемый образец претерпевает какие-либо физические или химические превращения, сопровождающиеся тепловым эффектом. При этом прибор автоматически регистрирует или температуру образца по мере его равномерного нагревания (простая запись), или разность температур образца и эталона, нагреваемых одновременно в одних и тех же условиях с одной скоростью (дифференциальная запись). В качестве эталона используют вещество, не претерпевающее в данном температурном интервале никаких термических превращений. Обычно инертным веществом служит Al_2O_3 . На рис. 4. приведена схематическая дифференциальная кривая $\Delta T=f(\tau)$, отражающая основные термические превращения полимеров.

При отсутствии экзотермических и эндотермических процессов в исследуемом образце полимера разность температур образца и эталона ΔT остается постоянной. В этом случае дифференциальная кривая идет параллельно оси времени (основная линия АВ, рис. 4). Физические и химические изменения, сопровождающиеся тепловыми эффектами, отражаются на диаграмме в виде пиков. На получаемой дифференциальной кривой экзотермическим эффектам обычно соответствуют пики, расположенные над основной линией (например, пик 5), а эндотермическим — пики под основной линией (например, пик 4). Если температурные отклонения в образце происходят не в результате фазовых превращений, сопровождающихся тепловым эффектом, а в результате

превращений, сопровождающихся изменением теплоемкости полимера, то на термограммах также фиксируются характерные пики (например, 1, 2, 3).

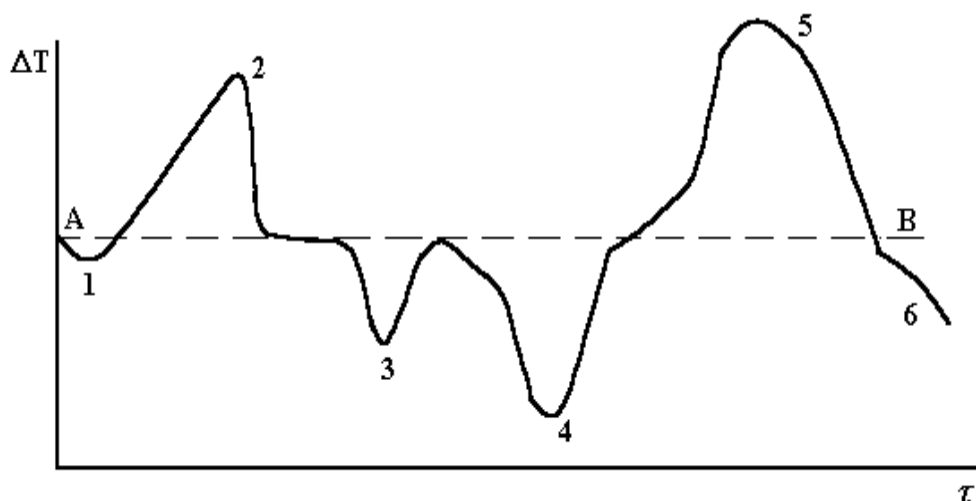


Рис. 4. Схематическая дифференциальная кривая $\Delta T=f(\tau)$ для полимеров.

Пики соответствуют основным термическим превращениям:

1 — стеклование; 2 — холодная кристаллизация; 3 — переход кристалл-кристалл;

4 — плавление; 5 — окисление; 6 — деструкция; АВ — основная линия.

Характерными точками пика являются температуры его начала, максимума и окончания.

Исследование физических процессов

Переход полимеров из стеклообразного состояния в высокоэластическое или вязкотекучее не является фазовым переходом, так как происходит в пределах одной аморфной фазы. Однако он связан с изменением теплоемкости полимера, что приводит к характерному скачку на дифференциальной кривой. За температуру стеклования обычно принимают начало резкого отклонения дифференциальной кривой от основной линии. Значения температур стеклования, найденные с помощью ДТА, для многих аморфных полимеров хорошо согласуются с данными, полученными другими методами.

Кристаллизация полимеров обычно сопровождается выделением тепла, что на термограммах выражается экзотермическим пиком в том случае, если скорость кристаллизации больше скорости охлаждения или нагревания. Однако отсутствие экзотермических пиков на термограммах не является еще доказательством; того, что кристаллизация в данной температурной области не происходит, поскольку этот процесс может идти чрезвычайно медленно.

Так как кристаллизация полимеров, в отличие от низкомолекулярных веществ, обычно проходит не полностью, то плавление полимеров при нагревании происходит в некотором интервале температур (ΔT_{nl}). На практике верхнюю границу этого интервала и принимают за экспериментальную температуру плавления. Наблюдаемые значения T_{nl} и ΔT_{nl} зависят от химической природы макромолекул, молекулярно - массового распределения, условий кристаллизации и способа определения. Температурный интервал плавления связан с несовершенством кристаллической структуры полимеров и может составлять десятки градусов. В интервале плавления происходят процессы так называемого «частичного» плавления, связанные с постепенным расплавлением наиболее дефектных граней кристаллитов и постадийным плавлением кристаллитов разных размеров и различной степени дефектности. На определенной стадии плавления образовавшийся расплав может рекристаллизоваться.

С помощью ДТА можно изучить температурный интервал, температуру плавления, изменение температуры плавления под влиянием различных факторов, определить теплоту плавления. На основании исследований с помощью этого метода анализа можно идентифицировать состав смесей кристаллизующихся полимеров, делать выводы об особенностях структуры полимеров (степень кристалличности, состав статистических и блок-сополимеров, стереорегулярность и т.д.).

В термографических экспериментах температурой плавления полимера

обычно считают температуру, соответствующую максимуму пика дифференциальной записи; начало плавления определяют по началу резкого отклонения дифференциальной кривой от основной линии. Температура максимума пика существенно зависит от скорости нагрева. Температура начала плавления от скорости нагрева не зависит, однако ее трудно определить с высокой точностью. Кривая ДТА в области плавления полимеров может иметь более одного пика. Это может быть связано с различием в степени совершенства кристаллитов или полиморфизмом полимера.

Исследование химических процессов

С помощью ДТА можно изучать процессы получения (поликонденсацию, полимеризацию, сополимеризацию и др.) полимеров, определять оптимальные условия этих процессов, исследовать влияние состава исходной смеси на скорость реакции. Этот метод широко используют для определения химических превращений полимеров. Так, с помощью ДТА можно определить оптимальные условия процессов вулканизации каучуков, отверждения эпоксидных смол, сшивания и др., охарактеризовать способность полимера к окислению (например, сравнивая две термограммы, полученные при нагревании на воздухе и в атмосфере инертного газа), оценить термическую стабильность и термодеструкцию полимера.

Более детальные сведения о термическом поведении полимеров получают, совмещая ДТА с другими методами исследования: термогравиметрией, газовой хроматографией, термомеханическим методом исследования полимеров, определением электропроводности и т.д.

Термогравиметрический анализ.

Ряд превращений полимеров (сорбция, полимераналогичные реакции, процессы термической или термоокислительной деструкции и др.) сопровождается изменением массы образцов. Для их исследования применяется термогравиметрический метод анализа (ТГА). Метод ТГА заключается в регистрации массы полимера при его превращениях.

Различают динамический (ДТГА) и изотермический (ИТГА) термогравиметрический анализ. При проведении ДТГА непрерывно отмечают массу исследуемого вещества в процессе нагревания с определенной скоростью. ИТГА осуществляют нагреванием навески исследуемого вещества при постоянной температуре с определением потери массы образца во время испытаний.

Наиболее широко метод ТГА применяется для изучения термостойкости полимеров. В результате термогравиметрического исследования выявляется зависимость массы образцов полимера от времени при изменении температуры или при ее постоянном значении (кривая ТГ). На основании полученных экспериментальных данных может быть построена дифференциальная кривая для скорости изменения массы вещества (кривая ДТГ).

Количественной характеристикой термостойкости является температура начала интенсивной потери массы образца (T_0). Кроме того, термостойкость можно охарактеризовать значением температуры, при которой достигается определенная потеря массы образца (например, 10%, 50% от исходной массы полимеров). Величины температур, характеризующих термостойкость, зависят от условий среды, степени измельченности и скорости нагрева образца. Чем выше скорость нагревания, тем выше термостойкость полимеров.

ТГА можно проводить в вакууме, в атмосфере инертных газов или на воздухе. В первых двух случаях протекает лишь термический распад полиме-

ров. В атмосфере воздуха большую роль играют окислительные процессы. Термостойкость, определенная в отсутствии кислорода воздуха, всегда ниже, чем в инертной атмосфере или вакууме. У отдельных полимеров при нагревании на воздухе могут образоваться нелетучие продукты окисления, и тогда вместо потери массы наблюдается привес (полиэтилен, полисиланы).

Для более полного изучения деструкции и стабилизации полимеров полезно сочетать динамическую и изотермическую термогравиметрию, привлекать для анализа термогравиметрических кривых данные ДТА, проводить анализ продуктов деструкции.

Необходимо отметить, что данные ТГА не позволяют в полной мере судить о свойствах полимера при длительном воздействии высоких температур и могут быть использованы лишь для сравнительной оценки. Для более полного определения термостойкости полимеров необходимо исследовать зависимость технически важных свойств материала (предела прочности при растяжении, модуля упругости и др.) от продолжительности старения при различных температурах.

При сочетании ДТА и ТГА получают сведения в широком интервале температур как о потере массы полимера вследствие выделения летучих продуктов разложения, так и о тепловых эффектах, возникающих при этом.

Экспериментальная техника и методика ДТА и ТГА

Аппаратура

Для проведения ДТА применяют фоторегистрирующие пирометры (например, пирометр Курнакова) или автоматические электронные потенциометры. ДТГА производят на различных приборах, работа которых основана на взвешивании. Наиболее распространенным и универсальным является дериватограф системы Паулик–Паулик–Эрдеи (Венгрия). Установка работает

автоматически, запись температурных кривых и убыли массы, осуществляется фотосамописцем. Равномерность нагрева печи обеспечивается программным управлением, которое можно устанавливать на скорость $0,5 - 20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Максимальная температура печи составляет 1050°C . Прибор приспособлен для записи кривых нагревания и изменения массы в атмосфере инертного газа. При помощи дериватографа при использовании одного образца можно одновременно определить изменение массы (кривая ТГ), скорость изменения массы (кривая ДТГ), тепловые эффекты (кривая ДТА) и изменение температуры (кривая Т) исследуемого образца. Типичные кривые, получаемые на дериватографе, приведены на рис. 5.

Схема прибора для проведения термографических исследований показана на рис. 6.

Обработка экспериментальных кривых

Кривые записываются дериватографом как функция определяемой величины от времени (см. рис. 5). Полученные результаты обрабатывают и переводят в кривую зависимости от температуры. Это осуществляется при помощи кривой Т, показывающей изменение температуры исследуемого образца во времени. Для нанесения на ось абсцисс температурной шкалы через точки пересечения горизонтальных калибровочных линий (ab, cd, ...) температуры и кривой Т (точки a', c', ...) опускают перпендикулярные прямые (a'b', c'd', ...) на ось абсцисс и наносят значения температур. На основании полученной таким образом температурной шкалы определяют температуры переходов на кривых ДТА, ДТГ и ТГ, проектируя характерные точки перегибов на полученную температурную шкалу (ось абсцисс). Потерю массы образца (в %) находят по кривой ТГ, пользуясь штриховальной сеткой. Проектируя минимумы кривых ДТГ на кривую ТГ, можно определить изменение массы, вызванное какими-либо переходами.

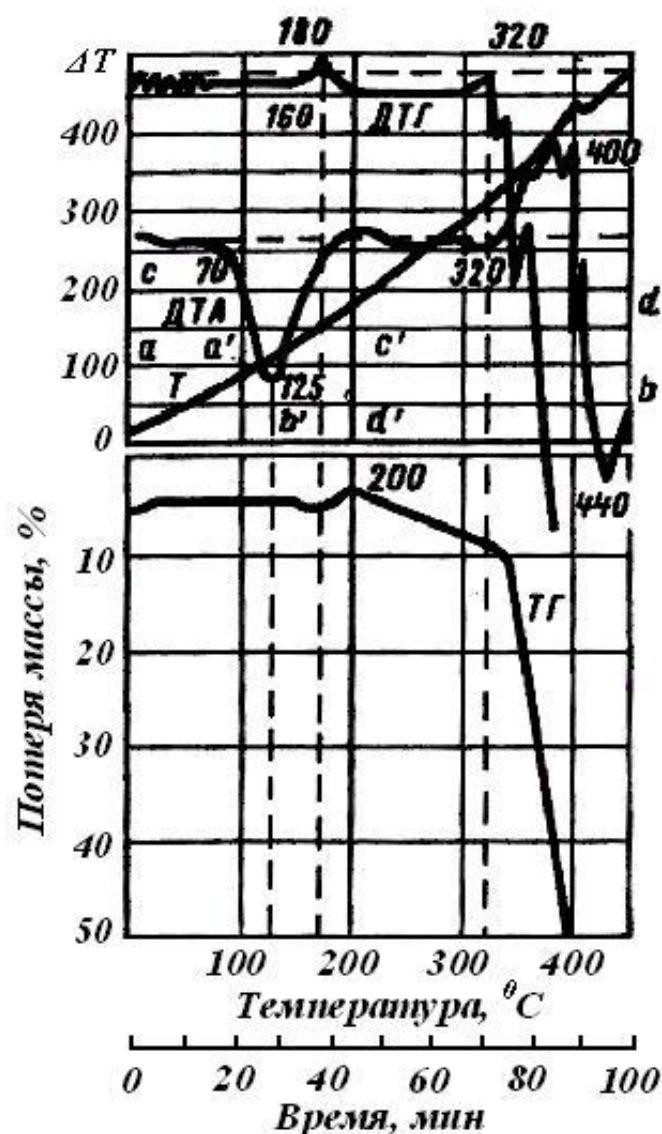


Рис. 5. Исследование полиэтилена на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдеи: ТГ – термогравиметрическая кривая; ДТГ – кривая дифференциального термогравиметрического анализа; ДТА – кривая дифференциально-термического анализа; Т – кривая изменения температуры.

Определение термических характеристик полимера совмещением кривых ДТА и ТМА.

Сопоставление кривых ДТА и ТМА позволяет выяснить природу имеющихся на них пиков и изломов. Так, горизонтальная площадка на ТМК. может соответствовать либо высокоэластическому состоянию, либо процессам сши-

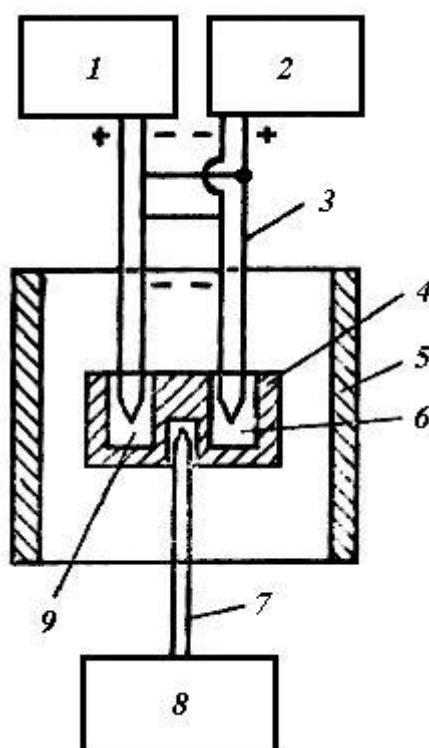


Рис. 6. Схема прибора для дифференциально-термического анализа полимеров:

1 – регистратор разности температур; 2 – регистратор температуры образца; 3 – комбинированная термопара; 4 – блок для исследуемого образца и инертного вещества; 5 – печь; 6 – ячейка с исследуемым образцом; 7 – термопара печи; 8 – программный регулятор нагрева печи; 9 – ячейка с инертным веществом.

вания, либо процессам кристаллизации. И только сравнивая кривую ТМ с кривой ДТА, можно выявить природу процесса. Кривые ДТА помогают выявить причину резкого увеличения деформации на участке текучести ТМК, которое может быть вызвано и текучестью аморфного полимера, и плавлением кристаллического полимера. Также может быть более точно определена область стеклования полимера.

В качестве примера на рис. 7 приведены кривые ДТА и ТМА, а также кривая Т изменения температуры для полиуретанового термоэластопласта.

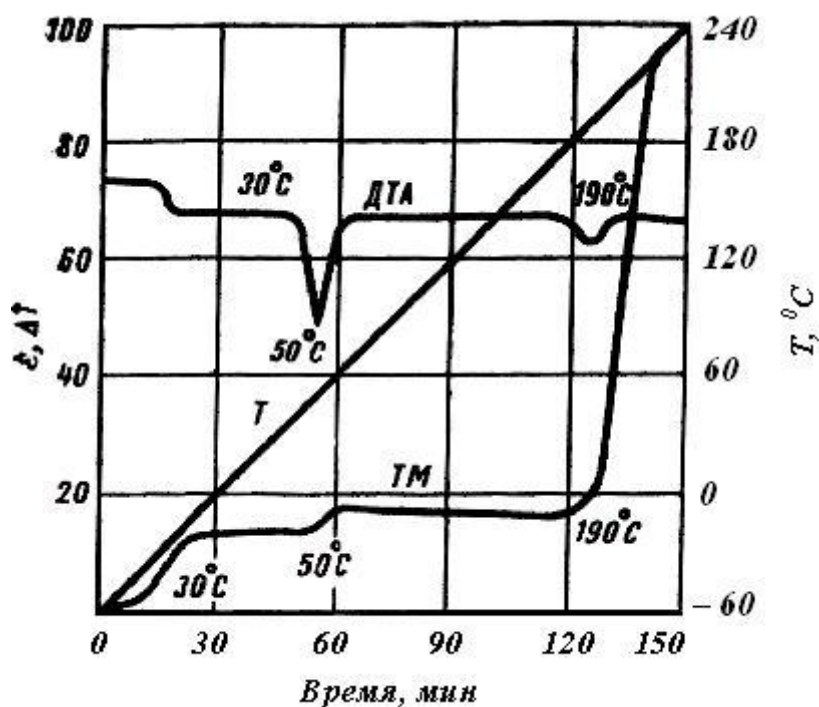


Рис. 7. Совмещенные кривые ДТА и ТМА, полученные на пирометре Курнакова для полиуретанового термоэластопласта.

Расчет энергии активации термической деструкции

Дериватограммы позволяют определить не только температуры начала и определенной степени деструкции, максимальной скорости и окончания физико-химических процессов в условиях испытания полимеров, но и дают возможность рассчитать их кинетические параметры – порядок реакции и энергию активации. В зависимости от химического строения исследуемого вещества, среды, температуры будут проходить различные химические реакции, суммой которых и является процесс термической деструкции.

Переменной величиной в термогравиметрическом анализе является масса материала, подвергаемого деструкции.

Скорость изменения массы вещества описывается уравнением:

$$V_{M.B.} = -\frac{dm}{d\tau} \equiv f(m) = K \cdot m^n \quad (1)$$

где K – эффективная константа скорости;

n – порядок реакции термической деструкции;

τ – время.

При протекании деструкции по одному механизму график зависимости $\lg V_{M.B.} = f(\lg m)$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции n , а отрезок, отсекаемый на оси $\lg V_{M.B.}$ равен $\lg K$, т.к.

$$\lg \left(-\frac{\Delta m}{\Delta \tau} \right) = \lg K + n \cdot \lg m \quad (2)$$

Зависимость константы скорости реакции от температуры может быть представлена уравнением:

$$K = Z \cdot e^{-E/RT} \quad \text{или} \quad \lg K = \lg Z - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

где E – эффективная энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная.

При оценке кинетических параметров по данным динамической термогравиметрии необходимо учитывать, что скорость роста температуры поддерживается в каждом эксперименте постоянной. Тогда температура в каждый момент (T) может быть рассчитана по формуле:

$$T = T_0 + V \cdot \tau \quad (4)$$

где T_0 – температура начала опыта;

$$V = \frac{dT}{d\tau} = \text{const} - \text{скорость нагрева.}$$

После математических преобразований получим общую зависимость, используемую при расчете энергии активации термической деструкции:

$$\frac{d \lg V}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = -0,457 \cdot \frac{E}{R} \quad (5)$$

Методика расчета ввиду сложности и трудоемкости сведена в программу расчета энергии активации (см. Приложение). Исследуемую кривую разбивают на участки и вносят в ПЭВМ данные по каждому из них. Для расчета энергии активации термической деструкции необходимыми данными являются:

- скорость подъема температуры V , град/мин;
- значение температуры деструкции на первом участке;
- значение температуры деструкции в конце выбранных участков;
- исходная масса образца;
- изменение массы образца на каждом из выбранных участков.

Лабораторная работа

Определение температур фазовых и физических переходов полимеров термомеханическим методом.

1. Цель работы

- 1.1. Освоить метод построения термомеханических кривых полимеров.
- 1.2. Определить температуры физических (температуры стеклования и текучести) и фазовых (плавления) переходов полимеров.

2. Содержание работы

- 2.1. Ознакомиться с методическими указаниями к лабораторной работе.
- 2.2. Ознакомиться с принципом работы установки ТМИ-1 для снятия термомеханических кривых (ТМК).
- 2.3. Подготовить установку к проведению эксперимента.
- 2.4. Подготовить образцы для испытаний.
- 2.5. Снять экспериментальные данные для построения ТМК полимера при различных нагрузках.
- 2.6. Обработать экспериментальные результаты и построить графики.
- 2.7. Определить температуры стеклования, текучести и плавления исследуемых полимеров.
- 2.8. Сделать выводы по работе.

3. Оборудование и материалы

Установка ТМИ-1 для термомеханических испытаний;

Сосуд со льдом;

Образцы термопластических стеклообразных (поливинилхлорида, полиметилметакрилата) и кристаллических (полиэтилена, фторопласта) полимеров в виде таблеток.

4. Порядок выполнения работы

4.1. Приготовить 3 образца полимера диаметром 5-6 мм и толщиной 3-5 мм для проведения испытаний. Образцы должны быть зачищены от заусениц, их плоскости должны быть строго параллельны. При испытании плёночных материалов для получения образца заданной толщины применяют набор соответствующих пакетов образцов. Для получения воспроизводимых результатов при испытании различных образцов из одного и того же материала необходимо изготавливать образцы одинаковых размеров.

4.2. Ознакомиться с методом термомеханических испытаний.

4.3. Ознакомиться с порядком работы на установке для снятия термомеханических кривых ТМИ-1, рис.8.

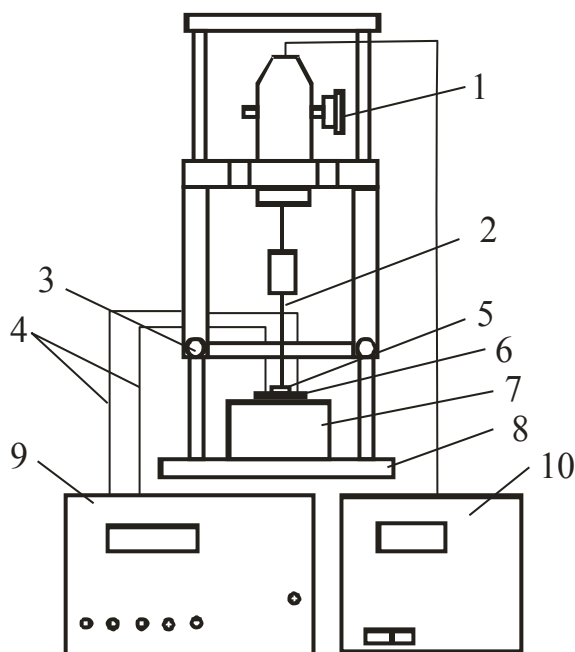


Рис. 8. Схема установки ТМИ-1.

1 – стопорный винт штока; 2 – подвижный шток; 3 – винты крепления; 4 – термопары; 5 – образец; 6 – предметный столик; 7 – нагревательное устройство; 8 – основание; 9 – блок регулирования температуры; 10 – блок измерения.

4.4. Подготовить к работе установку ТМИ-1.

4.4.1. Произвести соединение с помощью соединительного кабеля и термопар (4) установки ТМИ с блоками регулирования температуры и измерения по схеме, представленной на рис. 8.

4.4.2. Установить исследуемый образец (5) на предметный столик (6) так, чтобы он находился на одинаковом расстоянии от термопар (4).

4.4.3. Включить блок измерения (10) в сеть. При этом должно засветиться табло электронных счётчиков. Установить тумблер измерения в положение 1.

4.4.4. Установить «0» на блоке измерителя поворотом барабана и перемещением штока (2), с помощью винта (1) закрепить шток.

4.4.5. С помощью винтов (3) поместить столик с образцом в нагревательное устройство (7).

4.4.6. Включить блок регулирования температуры (9) тумблером «сеть». С помощью тумблеров повышения и понижения температуры установить на табло значение, равное температуре окружающего воздуха.

4.4.7. Установить заданную скорость нагрева образца нажатием тумблера «Прогр» и с помощью кнопки «скор».

4.4.8. Снять показания температуры и деформации. Если уровень деформации превышает предел измерения по шкале в положении 1, переключить тумблер в положение 2.

4.5. Произвести испытание трёх образцов под разными нагрузками и результаты занести в таблицу.

4.6. Полученные данные представить в виде графической зависимости температура-деформация для каждой из трёх нагрузок.

4.7. По полученным термомеханическим кривым определить температуры размягчения полимера и построить график зависимости нагрузка – температура размягчения.

4.8. Определить значение температур стеклования (T_c), текучести (T_T) поли-

мера экстраполяцией прямых до нулевой нагрузки.

Таблица 1.

Параметры: нагрузка $P =$ г. толщина образца $\delta =$ мм.		
$T, ^\circ\text{C}$	Деформация	
	абсолютная, мкм	относительная, %

Таблица 2.

Нагрузка, г									T _c , °C	T _т , °C
P ₁			P ₂			P ₃				
T _c , °C	Деформ.,		T _c , °C	Деформ.,		T _c , °C	Деформ.,			
	мкм	%		мкм	%		мкм	%		

5. Содержание отчёта

5.1. Наименование и цель работы.

5.2. Краткая характеристика исследуемого полимера.

5.3. Схема лабораторной установки ТМИ-1.

5.4. Методика проведения эксперимента.

5.5. Результаты эксперимента – таблица, графики.

5.6. Обсуждение результатов и выводы по полученным экспериментальным данным.

5.7. Список используемой литературы.

Лабораторная работа

Определение температур физико-химических превращений в полимере.

1. Цель работы

- 1.1. Освоить методы дифференциально-термического и термогравиметрического анализов.
- 1.2. Определение термических характеристик полимера (температур плавления, стеклования, окисления, деструкции) по кривым ДТА и потери массы.
- 1.3. Расчет энергии активации процесса термодеструкции полимера по кривым ТГА.

2. Содержание работы

- 2.1. Ознакомиться с методическими указаниями к лабораторной работе.
- 2.2. Ознакомиться с принципом работы дериватографа системы Паулик – Паулик – Эрдей и изучить условия измерения на нем с заполнением протокола опыта аналогично примеру, приведенному в таблице 1.
- 2.3. Сделать обработку полученных кривых ДТА и ТГА для исследуемого полимера.
- 2.4. Определить температуры плавления, термоокисления, термодеструкции исследуемых полимеров.
- 2.5. Рассчитать энергию активации процесса термодеструкции полимера по кривым ТГА (см. рис. 9).

3. Оборудование и материалы

Компьютер с установленным программным обеспечением для расчета энергии активации процесса термодеструкции.

Дифференциально-термические и термогравиметрические кривые для полимеров (Ф-4, СВМПЭ, ПВХ и др.).

Калькулятор, линейка, лист миллиметровой бумаги формата А3.

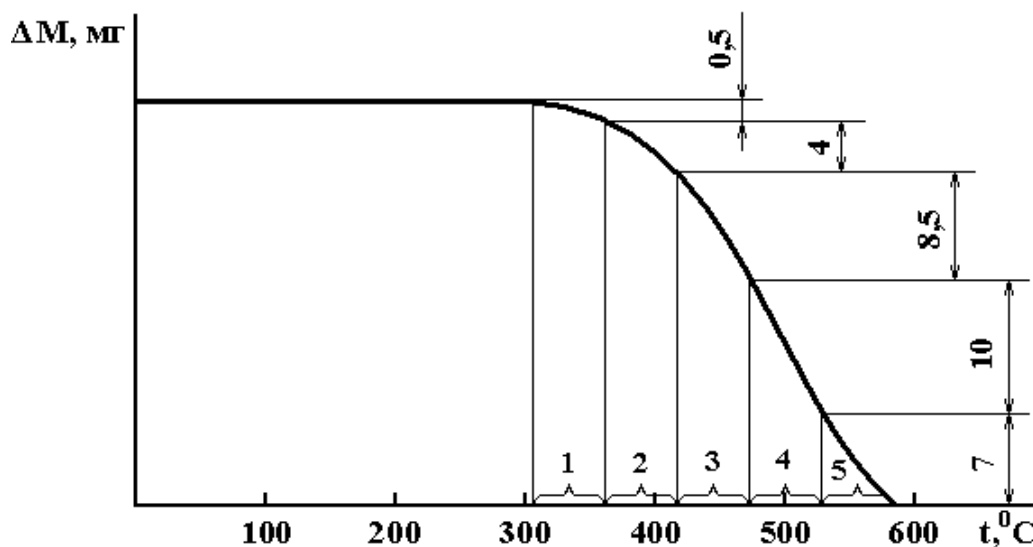


Рис. 9. Пример обработки кривой ТГА для расчета энергии активации процесса термодеструкции.

4. Порядок выполнения работы

- 4.1. Ознакомиться с методом дифференциально-термических испытаний.
- 4.2. Ознакомиться с порядком работы на дериватографе.
- 4.3. По полученным дифференциально-термическим и термогравиметрическим кривым определить температуры плавления, термоокисления и термодеструкции полимеров.
- 4.4. Полученные данные представить в виде таблиц.
- 4.5. С помощью компьютерной техники рассчитать энергию активации процесса термодеструкции.

Таблица 1.

Испытуемое вещество	Полиэтилен низкой плотности	0,1 г
Инертное вещество	Оксид алюминия (Al_2O_3)	0,1 г
Чувствительность	Т	600 ⁰ С
	ТГ	0,100 г
	ДТГ	1/10
	ДТА	1/5

Таблица 2

Полимер	Т _{пл} , °С			Т _{окисл} , °С			Т _д , °С		
	t _{нач}	t _{мах}	t _{теор}	t _{нач}	t _{мах}	t _{теор}	t _{нач}	t _{мах}	t _{теор}

Таблица 3

№ уч-ка ТМК	t _{нач} , °С	t _{кон} , °С	Δt, °С	ΔM, мг	E _{акт}

Приложение

```

5  REM      Программа расчета энергии активации
6  REM      процесса деструкции вещества
7  REM      по термогравиметрическим кривым дифференциально-
8  REM      термического анализа
30 PRINT "Введите начальную массу образца G в мг. "
40 INPUT "Gn=", G
50 PRINT " Введите скорость подъёма температуры V в град./мин "
60 INPUT "V=", V
70 PRINT "Введите значение температуры деструкции"
80 PRINT " в начале первого участка в град.С"
90 INPUT "Tn=", A
95 A = A + 273
100 PRINT "Введите количество участков по которым проводится расчет N"
110 INPUT "N=", N
120 FOR i = 1 TO N
130 PRINT "Введите значение температуры в град.С в конце участка "; i

```

```

140 INPUT "T=", T(i)
145 T(i) = T(i) + 273
150 PRINT "Введите величину изменения массы в мг. на участке"; i
160 INPUT "G=", G(i)
170 B(i) = 1 / ((A + T(i)) / 2): REM значение температуры в середине участка i
180 C(i) = T(i) - A: REM изменение температуры на участке i
190 A = T(i)
200 F(i) = (G(i) / G) * 100
210 G = G - G(i)
220 E(i) = .4343 * LOG(F(i))
230 D(i) = .4343 * LOG((F(i) / C(i)) * V)
240 K = K + B(i): L = L + D(i): M = M + B(i) ^ 2: P = P + D(i) * B(i)
250 X = X + E(i): Z = Z + E(i) ^ 2: J = J + D(i) * E(i)
260 NEXT i
270 L(1) = (K * L - N * P) / (K ^ 2 - N * M)
275 W = (X * L - N * J) / (X ^ 2 - N * Z)
280 S = L(1) * 19.139 / 1000
290 PRINT S; "кДЖ/моль"
295 PRINT W; "порядок реакции"
300 END

```

Составители: Нина Александровна Адаменко

Александр Викторович Фетисов

Галина Викторовна Агафонова

Физико-механика полимеров. Методические указания к лабораторным работам для студентов направления 5518 «Технологические машины и оборудование»

Редактор

Темплан 200 г., поз. №

Лицензия ИД №04790 от 18.05.2001 г.

Подписано в печать г. Формат 60х84 1/16.

Бумага газетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. Уч.-изд. л.

Тираж экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет

400131 Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28.

РПК «Политехник»

Волгоградского государственного технического университета

400131 Волгоград, ул. Советская 35.