

УТВЕРЖДАЮ

Декан ХТФ
_____ В.М. Погребенков
« ____ » _____ 2003 г.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ
ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Методическое пособие по выполнению лабораторных работ по курсу «Химия и физика полимеров» для студентов направления 550800, специальности 250500

Томск 2003

УДК 541.64

Определение температуры стеклования дилатометрическим методом: Методическое пособие по выполнению лабораторных работ по курсу «Химия и физика полимеров» для студентов направления 550800, специальности 250500 / Сост. Л.И. Бондалетова, В.М. Сутягин - Томск: Изд. ТПУ, 2003 - 12 с.

Методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию методическим семинаром кафедры технологии основного органического синтеза « 5 » февраля 2003 года.

Зав. кафедрой ТООС,
доцент, канд. хим. наук

В.Т. Новиков

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Фазовые и физические состояния полимеров

Каждое вещество может находиться в трех *агрегатных* состояниях: газообразном, жидком и твердом. Эти состояния отличаются друг от друга характером движения молекул или атомов и плотностью их упаковки.

Различают и понятия *фазовое состояние* вещества. 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 нее термодинамическими свойствами. Фаза должна обладать достаточной протяженностью (объемом), чтобы можно было говорить о давлении, температуре и других термодинамических свойствах фазы.

С *точки зрения структуры фазы* отличаются друг от друга порядком во взаимном расположении молекул. В зависимости от этого порядка различают три фазовых состояния: кристаллическое, жидкое и газообразное.

Кристаллическое фазовое состояние характеризуется наличием трехмерного дальнего порядка в расположении атомов или молекул. *Дальним порядком* называется, порядок, соблюдающийся на расстояниях, превышающих размеры самих молекул в сотни и тысячи раз, причем порядок может существовать в одном, двух или 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).

Жидкое фазовое состояние (аморфное) характеризуется отсутствием кристаллической решетки. В этом состоянии плотность упаковки молекул или атомов примерно такая же, как и в кристаллическом. Поскольку молекулы или атомы вплотную прилегают друг к другу, то произвольное их расположение невозможно. В аморфном состоянии наблюдается *ближний порядок*, т.е. порядок, соблюдаемый на расстояниях, соизмеримых с размерами молекул. В жидком фазовом состоянии находятся вещества при температуре выше их температуры плавления и все твердые аморфные вещества (например, обыкновенное силикатное стекло, канифоль и др.). Поскольку силикатное стекло не имеет кристаллической решетки, т.е. оно является аморфным, то принято твердые аморфные тела называть *стеклообразными*.

Газообразное фазовое состояние характеризуется отсутствием какого-

либо порядка: молекулы или атомы расположены совершенно хаотически.

Из всего изложенного следует, что газообразные агрегатное и фазовое состояния практически совпадают. Твердому агрегатному состоянию могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (стеклообразное), а жидкому фазовому состоянию - два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (выше температуры плавления).

Аморфные линейные полимеры, в зависимости от температуры, могут находиться в трех состояниях, которые принято называть *физическими состояниями полимера*: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем (рис. 1).

Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав цепи, около положения равновесия. Колебательное движение звеньев и перемещения цепи как единого целого отсутствуют.

Высокоэластическое состояние характеризуется наличием колебательного движения звеньев (крутильные колебания), вследствие которого цепь полимера приобретает способность изгибаться.

Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью всей макромолекулы, как целого.

При нагревании полимера сначала проявляется колебательное движение звеньев, и только при более высокой температуре - движение цепей. Следовательно, при повышении температуры аморфный линейный полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое и затем в вязкотекучее состояние. При понижении температуры полимер проходит все три состояния в обратном порядке.

Переход полимера из одного физического состояния в другое происходит не при какой-то четко определенной температуре, а в некотором диапазоне температур; при этом наблюдается постепенное изменение его термодинамических свойств.

Средние температуры областей перехода называются температурами перехода (температурой стеклования T_c ; температурой текучести T_m).

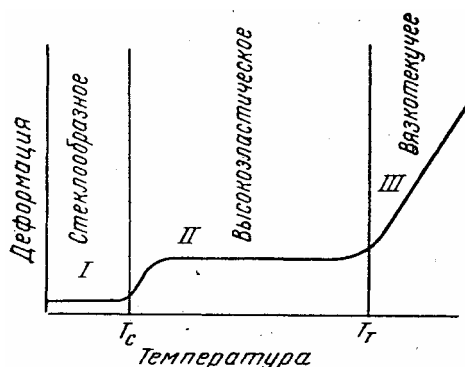


Рис. 1. Термомеханическая кривая аморфного полимера

1.2. Механизм процесса стеклования

Возможность стеклования полимеров, как и низкомолекулярных веществ, определяется соотношением между энергией взаимодействия (внутри- и межмолекулярного) и энергией теплового движения звеньев. Энергия межмолекулярного взаимодействия либо не зависит от температуры, либо зависит очень незначительно. Энергия же теплового движения (kT) резко уменьшается с понижением температуры и при некоторых определенных значениях становится недостаточной для преодоления внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Это приводит к повышению вязкости полимера и к уменьшению интенсивности теплового движения звеньев, т.е. к повышению жесткости его цепей.

Влияние межмолекулярного взаимодействия на способность полимеров к стеклованию можно проследить на примере полярных полимеров, так как энергия взаимодействия между полярными группами в несколько раз больше, чем между неполярными.

В результате сильного межмолекулярного взаимодействия отдельных групп в полимере образуются локальные поперечные связи - *узлы*. Однако такая пространственная сетка не является постоянной во времени, локальные межмолекулярные связи легко возникают и разрушаются. Охлаждение приводит к довольно стабильной структуре, в которой фиксируется случайное расположение молекул полимера. В результате при температуре ниже температуры стеклования (T_g) полимер приобретает свойства твердого тела. При нагревании полимерного вещества выше T_g поперечные межмолекулярные связи разрушаются, вследствие чего увеличивается подвижность звеньев и гибкость цепей - полимер переходит в высокоэластическое состояние.

Прочные узлы образуются практически только между **полярными группами**, поэтому температура стеклования полимера должна быть тем выше, чем больше полярных групп имеется в цепи полимера. Большая часть гидроксильных групп молекул полимеров участвует в образовании *водородной связи*. Образование молекулярных сеток возможно, по-видимому, и за счет *ориентационного взаимодействия диполей*, например при взаимодействии атомов хлора, нитрильных или других полярных групп.

У **неполярных полимеров** (полиизобутилен, полиэтилен и др.) локализованные межмолекулярные связи не возникают, следовательно, не образуется и сетка. Однако с понижением температуры вязкость этих полимеров также возрастает, и конформационные превращения цепей затрудняются. Поскольку энергии внутри- и межмолекулярного взаимодействия неполярных полимеров невелики, то тепловое движение не нарушает межмолекулярные связи даже при очень низких температурах, при которых цепи неполярных полимеров еще проявляют гибкость. Ниже этих

температур полимеры застекловываются.

1.3. Влияние различных факторов на температуру стеклования

Химическое строение полимеров

Температура стеклования в значительной степени зависит от химического строения полимеров, влияющего как на гибкость цепи, так и на энергию межмолекулярного взаимодействия.

Неполярные полимеры обладают высокой гибкостью цепи, которая сохраняется вплоть до очень низких температур. Поэтому неполярные полимеры характеризуются низкими температурами стеклования — порядка -70°C (каучуки, полиэтилен).

Наличие редко расположенных *полярных групп* (C-Cl) увеличивает межмолекулярное взаимодействие и повышает температуру стеклования (полихлоропрен, $T_c = -40^{\circ}\text{C}$). Увеличение *количества полярных групп* вызывает повышение T_c . Большое значение имеет *расположение полярных групп*: при таком расположении полярных групп, при котором их электрические поля взаимно компенсируются, цепи обладают достаточной гибкостью и, следовательно, низкой температурой стеклования. Например, поливинилхлорид и поливинилиденхлорид: у первого полярные связи C-Cl расположены несимметрично, цепи жесткие и температура стеклования равна $+80^{\circ}\text{C}$. У второго полярные связи C-Cl расположены симметрично, цепь гибкая и температура стеклования равна -17°C .

На величину температуры стеклования значительно влияет *присутствие больших (по размеру) заместителей*, которые затрудняют вращение звеньев, вследствие чего гибкость цепи практически не проявляется. Очевидно, для проявления гибкости цепи в этом случае требуется нагревание до более высоких температур, т.е. температура стеклования таких полимеров должна быть довольно высокой (T_c полистирола равна 80°C). Наличие фенильного и метильного заместителей при одном и том же атоме углерода приводит к еще большим пространственным затруднениям и повышению температуры стеклования. Так, поли- α -метилстирол имеет более высокую температуру стеклования, чем полистирол.

Экранирование полярных групп неполярными уменьшает величину энергии межмолекулярного взаимодействия и понижает температуру стеклования. У полиакрилатов и полиметакрилатов по мере увеличения размеров алкильного радикала полярная связь $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ экранируется и T_c понижается. Однако, начиная с некоторого размера алкильного радикала, наблюдается увеличение T_c , что обусловливается стерическими затруднениями вследствие присутствия больших заместителей.

Сильная разветвленность цепей также вызывает стерические

затруднения, поэтому, например, разветвленные полибутадиены обладают более высокими температурами стеклования, чем линейные полиизопрены.

Молекулярная масса

С увеличением молекулярной массы (ММ) полимера температура стеклования повышается сначала очень быстро, потом медленнее и затем достигает постоянного значения (рис. 2).

Величина молекулярной массы, при которой достигается постоянство температуры стеклования, зависит от кинетической гибкости цепи полимера. У полимеров с очень гибкими цепями (полиизобутилен) T_c приобретает постоянное значение, начиная с $ММ=1\ 000$; у полимеров, цепи которых обладают малой кинетической гибкостью температура стеклования становится постоянной при $ММ=12\ 000-40\ 000$ и выше (для полистирола T_c становится постоянной при $ММ=40\ 000$).

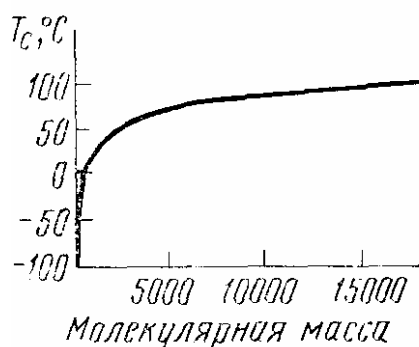


Рис. 2. Влияние молекулярной массы на температуру стеклования

Сшивка макромолекул

Появление сшивок между цепями и образование единой пространственной сетчатой структуры приводят к повышению T_c полимеров.

Механическая ориентация

Ориентация полимерных цепей путем механической вытяжки снижает температуру стеклования и температуру хрупкости полимера.

Пластификация полимеров

Физические свойства полимеров обусловлены химическим строением цепей и их взаимным расположением. Однако свойства полимеров, в частности температуру стеклования, можно изменять путем введения в них в процессе переработки специальных веществ – *пластификаторов* (рис. 3). По мере увеличения количества вводимого пластификатора T_c закономерно

понижается.

Смещение температуры стеклования в область более низких температур принято называть *пластификацией*.

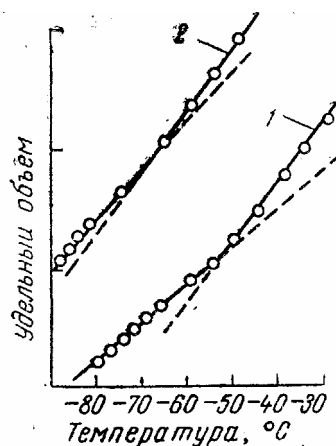


Рис. 3. Влияние пластификатора на T_g натурального каучука
1. непластифицированный образец, 2. пластифицированный образец

Пластификатор большей частью вводится в полимер в жидком состоянии. Это, как правило, высококипящие, малолетучие жидкости; высокая температура кипения которых необходима для того, чтобы в процессе переработки полимера пластификатор не испарялся. Большое практическое применение в качестве пластификаторов нашли эфиры фталевой, себациновой, фосфорной и других кислот, ряд продуктов природного происхождения (каменноугольная смола, мазут, гудрон) и др. Можно применять и твердые вещества, но их температура размягчения должна быть невысокой, чтобы в процессе переработки они расплавлились или размягчались.

1.4. Методы определения температуры стеклования полимеров

Температуру стеклования можно определять по изменению различных физических свойств полимера в зависимости от температуры. При этом, принимая во внимание релаксационный характер процесса стеклования, необходимо учитывать временной фактор (скорость нагревания или охлаждения, время действия силы и т.д.). При достаточно медленном охлаждении или достаточно большом времени воздействия силы значения температур стеклования для одного и того же полимера, полученные разными методами, обычно совпадают.

Наибольшее распространение получили методы исследования следующих свойств:

- 1) удельного объема (дилатометрический метод);
- 2) теплоемкости;
- 3) модуля упругости;

4) деформации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы:

Определение температуры стеклования термопластичного полимера дилатометрическим методом

Приборы:

Дилатометр (рис. 4)

Термометр

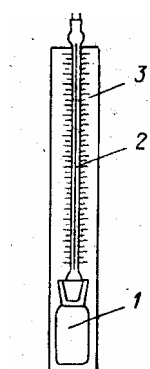


Рис. 4. Схема дилатометра
1. колба, 2. капилляр, 3. шкала

Реактивы:

Глицерин

Термопластичный полимер

Методика определения:

Определение проводят в дилатометре, который состоит из колбы емкостью 250 мл с присоединенным к ней капилляром длиной 50 см и диаметром 0,5-0,8 мм. Капилляр укреплен на деревянной планке с миллиметровой бумагой.

Термопластичный материал, подвергаемый испытанию, должен быть отпрессован в виде дисков. Можно брать полимер в виде гранул.

В колбу дилатометра помещают полимер и заливают глицерином. Вставляют капилляр. Колбу помещают в термостат - стакан, заполненный глицерином и установленный на электрической плитке.

Включают плитку и замеряют температуру глицерина в стакане. При достижении 50 °С замеряют уровень глицерина в капилляре. После этого

температуру в бане повышают со скоростью 2 градуса в 5 минут, отмечая уровень глицерина в капилляре, соответствующий данной температуре.

Полученные результаты и выводы по работе:

На основании полученных данных составляют таблицу и строят график зависимости уровня жидкости в капилляре (мм) от температуры ($^{\circ}\text{C}$). Делают выводы по работе.

Форма записи результатов:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Уровень глицерина в капилляре, мм.

За температуру стеклования принимают температуру, соответствующую перелому полученной кривой (рис. 5). Проводят не менее двух измерений и из полученных данных принимают среднее (если расхождение составляет не более 2°C).

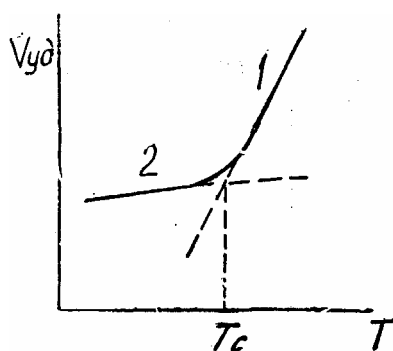


Рис. 5. Зависимость объема глицерина от температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
2. Химия и физика высокомолекулярных соединений: Учеб пособие / Н.И. Дувакина, В.М. Чуднова, К.В. Белгородская, Э.С. Шульгина. – Л.: Изд-во ЛТИ, 1984. 284 с.
3. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	3
1.1. Фазовые и физические состояния полимеров	3
1.2. Механизм процесса стеклования	5
1.3. Влияние различных факторов на температуру стеклования	6
1.4. Методы определения температуры стеклования полимеров	8
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	9
ЛИТЕРАТУРА	11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методическое пособие по выполнению лабораторных работ

Составители: Людмила Ивановна Бондалетова
Владимир Михайлович Сутягин

Рецензент: С.И. Кудинова, канд. хим. наук, доцент кафедры технологии
основного органического синтеза химико-технологического
факультета Томского политехнического университета

Подписано к печати

Формат 60x84/16. Бумага ксероксная.

Плоская печать. Усл.печ.л. . Уч.-изд. л.

Тираж экз. Заказ N . Цена свободная.

ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ N 1 от 18.07.94.

Ротапринт ТПУ. 634034. Томск, пр. Ленина, 30.