

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

В. М. Сутягин, О. С. Кукурина, В. Г. Бондалетов

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

**Издательство
Томского политехнического университета
2010**

УДК 678.01
ББК 35.71

С90

- Сутягин В. М.**
С90 Основные свойства полимеров: учебное пособие /
В. М. Сутягин, О. С. Кукурина., В. Г. Бондалетов; Нацио-
нальный исследовательский Томский политехнический уни-
верситет. – Томск: Изд-во Томского политехнического уни-
верситета, 2010. – 96 с.

В учебном пособии в краткой форме изложены сведения об основных свойствах полимерных материалов: деформационно-прочностных, релаксационных, теплофизических, электрических, фоточувствительных и др.

Данное пособие рекомендовано студентам, магистрантам, аспирантам, изучающим высокомолекулярные соединения и их свойства.

УДК 678.01
ББК 35.71

Рецензенты

Доктор химических наук, старший научный сотрудник
Института химии нефти СО РАН
В.Н. Манжсай

Доктор технических наук, профессор
Института физики высоких технологий
В.А. Лотов

© ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 2011
© Сутягин В.М., Кукурина О.С., Бондалетов В.Г., 2011
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2011

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Введение в курс «Основные свойства полимеров».....	6
1.1. Предмет, содержание и задачи дисциплины	6
1.2. Роль полимеров в развитии человеческой цивилизации	7
1.3. Основные направления реализации свойств полимеров	8
Контрольные вопросы и задания	10
Глава 2. Классификация свойств полимеров.....	11
2.1. Фундаментальные характеристики полимеров	11
2.1.1. Химическое строение полимеров	12
2.1.2. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров	13
2.1.3. Гибкость полимерных цепей	14
2.1.4. Надмолекулярные образования в полимерах	16
2.2. Свойства полимеров при их переработке	17
2.3. Характеристические свойства изделий из полимеров	18
Контрольные вопросы и задания	20
Глава 3. Физические свойства полимеров.	21
3.1. Общие положения	21
3.2. Механические свойства полимеров	21
3.2.1. Деформационные свойства полимеров	22
3.2.2. Релаксационные механические свойства полимеров	26
Контрольные вопросы и задания	29
Глава 4. Прочностные свойства полимеров.....	30
4.1. Термины и их определения	30
4.2. Кратковременная и длительная прочность полимеров	31
4.3. Прочность и деформативность полимеров в динамических условиях	33
4.4. Ударная прочность	34
4.5. Твердость полимерных материалов	35
4.6. Влияние структуры полимера и условий испытаний на прочность полимерных материалов	37
Контрольные вопросы и задания	40
Глава 5. Теплофизические свойства полимеров.....	41
5.1. Теплоемкость полимеров	41
5.2. Теплопроводность полимеров	44
5.3. Температуропроводность полимеров	47
5.4. Теплостойкость полимеров	49
5.5. Морозостойкость полимерных материалов	51
5.6. Жаростойкость полимеров	52
5.7. Термостойкость полимеров	52
Контрольные вопросы и задания	55
Глава 6. Реологические свойства полимеров.....	56

6.1. Общие положения	56
6.2. Вязкостные свойства	57
6.3. Высокоэластичность расплавов полимеров	58
6.4. Релаксация расплава полимеров	60
Контрольные вопросы и задания	61
Глава 7. Фоточувствительные свойства полимеров.	62
7.1. Определение фотопроводимости	62
7.2. Метод измерения времен пролета	63
7.3. Электрографический метод	63
7.4 Фоточувствительные полимеры	65
Контрольные вопросы и задания	67
Глава 8. Электрические свойства полимеров.	68
8.1. Электрическая проводимость полимера	68
8.2. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери	70
8.3. Электрическая прочность полимеров	74
Контрольные вопросы и задания	75
Глава 9. Внутреннее трение в полимерах.	76
9.1. Общие положения	76
9.2. Методы измерений внутреннего трения в полимерах	77
9.3. Терморелаксационные кривые полимеров (ТРК)	78
Контрольные вопросы и задания	80
Глава 10. Внешнее трение и изнашиваемость полимеров.	81
10.1. Параметры трения и изнашивания полимеров	81
10.2. Влияние различных факторов на трение и изнашиваемость полимеров	82
10.3. Антифрикционные полимерные материалы (АПМ)	83
10.4. Фрикционные полимерные материалы (ФПМ)	84
Контрольные вопросы и задания	84
Глава 11. Акустические свойства полимеров.	85
11.1. Параметры акустических свойств полимеров	85
11.2. Метод измерения акустических параметров	86
11.3. Акустические материалы	87
Контрольные вопросы и задания	88
Глава 12. Принципы выбора полимеров для изготовления изделий.	89
12.1. Основные принципы выбора	89
12.2. Области применения полимерных материалов	90
Контрольные вопросы и задания	93
Заключение.	94
Список литературы.	95

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди современных материалов, широко используемых в различных областях человеческой деятельности, важное место занимают полимеры и материалы на их основе. Успехи и достижения многих современных отраслей науки, промышленности, техники в значительной степени определяются тем, что в распоряжении ученых, конструкторов, технологов имеется широчайший ассортимент высококачественных полимерных материалов. Потребности различных отраслей материального производства в полимерах быстро растут, к таким материалам предъявляются все новые, более высокие требования. Это вызывает необходимость в подготовке специалистов, которые хорошо ориентируются в области свойств полимерных материалов. Поэтому знание общих свойств и специфических особенностей синтетических полимеров необходимо для студентов-бакалавров, обучающимся по направлению «Химическая технология», и может быть полезно для всех работающих в области высокомолекулярных соединений.

Предлагаемое пособие не может осветить все свойства и их особенности в области практического применения полимеров. В нем представлена систематизированная сумма знаний о свойствах полимеров и методах их определения, достаточная для общего знакомства с предметом, и ориентировка в этой области. Кроме общих сведений о классификации полимеров по их свойствам и областям практического применения, в книге приведены краткая характеристика фундаментальных свойств полимеров и связь их с технологическими свойствами. Большое внимание уделено механическим, теплофизическим, электрическим и другим свойствам.

Настоящее пособие ставит своей целью систематизировать разнообразные свойства полимеров на уровне их практической и научной оценки и использования.

Глава 1. Введение в курс «Основные свойства полимеров»

1.1. Предмет, содержание и задачи дисциплины

Традиционно под термином «свойство полимера» понимают сторону предмета, обуславливающего различие или сходство с другими предметами и проявляющееся во взаимодействии с ними, например, высокоэластичность, теплопроводность и т. д. Из этого определения вытекает вывод, что все исследования, изучающие поведение полимеров в силовых полях, открывают законы, по которым развиваются явления в полимерных телах и оцениваются соответствующими характеристическими величинами (прочность, теплоемкость и т. д.), т. е. физико-механическими свойствами полимеров. Следовательно, основным содержанием дисциплины становятся исследования поведения полимерных материалов, подвергающихся воздействию различных полей: механических, тепловых, электрических, акустических и др. Откликом на действия этих внешних полей являются механические, теплофизические, электрические, трибологические и другие свойства. Отсюда очевидно, что предметом выступают те стороны, признаки, свойства и отношения изучаемого объекта, которые подвергаются анализу.

Из содержания и предмета исследований полимеров вытекают и ее основные задачи, которые могут быть сведены к изучению структуры полимера, влияния ее на свойства полимеров и получение информации о параметрах внешних воздействий на полимеры.

Структура макромолекул, из которых состоит полимер, влияет на их свойства и поэтому главная теоретическая и практическая задача науки о полимерах заключается в том, чтобы вскрыть связи между фундаментальными характеристиками полимеров и их свойствами и научиться управлять ими в условиях синтеза и переработки полимеров. Таким образом, в качестве объекта выступают высокомолекулярные соединения, на что направлена предметно-практическая и познавательная деятельность исследователя.

Дисциплина, в самом общем виде, выполняет несколько основных функций, а именно:

- познавательную, служащую решению узконаправленных задач;
- прикладную, помогающую реализации научных исследований в технологической практике.

1.2. Роль полимеров в развитии человеческой цивилизации

Для развития цивилизации человечеству всегда требуется много разных материалов. В далеком прошлом человек использовал все, что было в его распоряжении: дерево для освещения и обогрева жилья, камни для изготовления орудия труда и строительства, животные и растительные волокна для пошива одежды, янтарь для украшений, асфальт, в качестве адгезива. Все животные и растительные организмы построены, как теперь известно, из макромолекул, совокупность которых образует полимеры разного строения. Читатели, несомненно, уже знают много о белках, о ДНК и РНК, о биополимерах. Люди, животные и растения не могли бы существовать без структурных, транспортных и резервных макромолекул. Жизнь не воспроизводилась бы без макромолекул ДНК и РНК. Без макромолекул у нас не было бы одежды, потому что все волокна состоят из них.

Автомобили не могли бы двигаться, потому что шины изготовлены из полимерного материала – каучука. Без полимеров не было бы ни фото пленки, ни электроники.

До середины XIX в. человек вполне обходился природными полимерами, но затем положение начало изменяться. Почему? Во-первых, некоторых природных полимеров стало просто не хватать. Во-вторых, развитие техники выявило потребность в материалах с новыми свойствами, т. е. таких, которые в природе не существовало. Их нужно было получать. И технологи с этой задачей справились успешно. В последней четверти XX в. стало стремительно развиваться промышленное производство синтетических полимеров и в настоящее время оно заняло постоянное место среди производств таких материалов как металл, цемент, керамика, бумага, стекло и др. В настоящее время в мире производится более 180 миллионов тонн полимерных материалов. Много это или мало? Судите сами. Например, мировое потребление полимеров на душу населения (кг/год): в 1980 г. составлял 10, в 2003 г. – 28, а в 2015 г. планируется довести этот показатель до 44 кг/год. В России эти показатели такие: 2003 г. – 23,3 кг/год, а в 2015 г. планируется 40 кг/год на душу населения.

Отрасль полимерной технологии развивается динамично. Решающим фактором быстрого развития производства полимеров явилась их конкуренция с традиционными материалами. В настоящее время они стали незаменимыми материалами, без которых не может обойтись ни одна отрасль промышленности. Эта конкуренция продолжается и сейчас. Она зависит от большого числа факторов – экономических, экологических, технических, социальных и др.

По отраслям применения полимерные материалы распределяются следующим образом:

1. Упаковка и тара – 34,0 %.

2. Строительство – 18,0 %.
3. Транспорт – 10,0 %.
4. Электроника – 8,0 %.
5. Мебель – 8,0 %.
6. Хозяйственные товары – 8,0 %.
7. Одежда – 2,0 %.
8. Прочее – 10,4 %.

Образно говоря, от покорения космических высот до бурения сверхглубинных скважин, от микроскопических деталей электроники до гидроизоляции целых каналов и водохранилищ – всюду современный работник вынужден пользоваться полимерами, конечно, разными, специально разработанными или подобранными для данного конкретного применения.

Полимерная отрасль России предлагает потребителям полимерные материалы с различными химическими, физическими, технологическими, декоративными свойствами. При этом выбор оптимальной марки требует определенных знаний о свойствах полимеров. Предлагаемая книга имеет целью в краткой форме ознакомить студентов и других читателей с особенностями поведения полимеров при их взаимодействии с внешними полями.

Конечно, приведенными примерами возможности практического применения полимеров не ограничиваются. Без преувеличения можно сказать, что в наши дни нет такой области человеческой деятельности, куда не внедрились бы полимерные материалы. В этой связи уместен вопрос: что стало бы с нашей цивилизацией без полимеров.

Книга предназначена всем, кто еще не разучился задавать вопрос «почему». Многие ответы на вопросы, связанные со свойствами полимеров, можно получить в данном пособии.

1.3. Основные направления реализации свойств полимеров

В общем, направления реализации свойств полимеров весьма многообразны и зависят от решаемых научных и инженерно-технологических задач. Например, доминируют следующие основные направления:

1. Аттестация свойств промышленных полимеров с целью их паспортизации на заводах-изготовителях. Это «выходной» контроль качества полимерной продукции с установлением и гарантией соответствия показателей полученной партии полимера требованиям определенной марки действующим нормативным документам (ТУ, ГОСТ).

2. Разработка требований к марочному ассортименту полимеров по ряду показателей, обеспечивающих их пригодность для различных методов переработки и определенных областей применения изделий. В этом случае определяют комплекс показателей полимера, который заказан технологом и устанавливает его соответствие техническим требованиям потребителей.
3. Оценка комплекса свойств новых полимеров или известных полимеров, синтезированных по новой, усовершенствованной или измененной технологии (включая аппаратуру, технологическую схему, реагенты, технологический регламент и т. д.). В этом случае устанавливают целесообразность и эффективность использованных при синтезе научно-технических решений.
4. Корректировка и изменение технологической и опытно-конструкторской документации по процессу получения полимерного материала.
5. Установление и проверка корреляции между технологическими и фундаментальными свойствами полимеров и основными условиями их синтеза.

Кроме того, в теории и практике переработки полимеров по технологическим свойствам (это совокупность их характеристик, определяющая выбор процесса переработки) осуществляется следующее:

- ✓ аттестуются свойства промышленных полимеров и композиций на их основе на предприятиях – потребителях сырья для переработки («входной» контроль);
- ✓ решаются основные технологические задачи получения образцов, изделий – выбора технологии подготовки материалов, метода переработки, расчета и выбора оптимальных для конкретных условий режимов получения изделий заданных конфигурации, размеров и требуемого качества;
- ✓ прогнозируется и оценивается поведение материалов при различных методах и условиях переработки;
- ✓ строятся математические модели и рассчитываются процессы переработки полимеров;
- ✓ формулируются технические требования к марочному ассортименту полимеров при разработке и реализации процессов синтеза и др.

В практике научной и особенно производственной деятельности часто выбирают отдельные технологические характеристики при некоторых фиксированных условиях. В соответствии с такими показателями допустимые границы изменений и колебаний, которые устанавливаются нормативно-технической документацией, проводят, в частности, входной и

выходной контроль качества промышленных материалов различных марок.

Для введения показателя в технологическую практику предварительно должна быть установлена зависимость показателя технологических свойств от основных фундаментальных свойств полимерного материала. Кроме того, должны быть выявлены качественные и количественные закономерности изменения данного показателя во всем интервале варьирования параметров, реализуемых при переработке полимерных материалов, а также созданы приборы и разработаны методики для надежного, высокоточного и хорошо воспроизводимого измерения показателя. Получение таких количественных зависимостей является, как уже упоминалось ранее, одной из важнейших проблем научных исследований в области переработки полимерных материалов.

Таким образом, комплекс технологических свойств полимеров и материалов на их основе в значительной степени определяется их химическим строением, молекулярными характеристиками, т. к. от них зависят полярность и гибкость полимерной цепи (фундаментальные характеристики).

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите основные задачи, решаемые дисциплиной «Основные свойства полимеров».
2. Почему структура макромолекул влияет на свойства полимеров?
3. Назовите области применения полимеров.
4. Охарактеризуйте современное состояние производства полимеров в России.
5. Как классифицируют свойства полимеров?
6. Почему нужно знать свойства полимеров?
7. Перечислите основные направления реализации свойств полимеров.
8. Какие проблемные задачи должны быть решены в области полимерных материалов?

Глава 2. Классификация свойств полимеров

Учебная дисциплина предполагает, в первую очередь, уточнить смысл термина «свойство полимера». Как уже упоминалось ранее, в общем «свойство» – это сторона предмета, обуславливающая его различные или сходные с другими предметами и проявляющаяся во взаимодействии с ними (например, упругость, электропроводность и др.). Свойства полимеров можно разделить на три различные, хотя и неотделимые друг от друга, категории:

- фундаментальные или характеристические свойства,
- технологические свойства,
- свойства готового продукта или изделия из него.

Каждая из перечисленных категорий свойств весьма тесно связана с двумя другими. Так, теплофизические свойства полимера (удельная теплоемкость, теплопроводность и др.), а также влагопоглощение главным образом зависят от химического строения, определяющего полярность, полимера, гибкость макромолекул, способность к образованию различных надмолекулярных структур, т. е. от фундаментальных характеристик. Такие параметры процесса переработки, как давление, температура, также влияют на теплофизические свойства полимеров, но в меньшей степени, чем основные структурные химические факторы.

Следует заметить, что фундаментальные свойства относятся всегда к самому полимеру, а свойства продукта относятся к целому изделию. Такие характеристики зависят также от размеров и формы изделий.

Отличительное свойство полимера заключается в том, что на конкретные характеристики полимеров может оказывать решающее влияние метод получения и переработки. Свойства полимеров оказываются очень чувствительными к условиям процесса переработки и, в частности, в существенной мере к ориентации полимера. Из-за высокой вязкости расплавов полимера все молекулярные процессы в значительной степени замедлены. Это обуславливает низкую теплопроводность и замедленную релаксацию.

2.1. Фундаментальные характеристики полимеров

Такие характеристики полимера связаны с химическим и физическим строением полимера. Можно полагать, что химическое строение не зависит от условий переработки, если не считаться с возможностью разложения полимера. Физическое строение всегда практически полностью определяется предысторией материала. Особенно это относится к образцу,

подвергающемуся испытаниям в условиях оценки его механических характеристик, поскольку такой образец проходит через ряд стадий процесса переработки.

К фундаментальным характеристикам полимеров относятся следующие:

- химическое строение полимера и его полярность,
- гибкость цепей полимера,
- свободный объем,
- способность к образованию различных надмолекулярных структур,
- молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение (ММР).

Например, теплофизические свойства полимеров (теплопроводность, удельная теплоемкость и др.) главным образом зависят от химического строения полимеров, определяющего полярность полимера, гибкость макромолекул и, следовательно, от фундаментальных характеристик.

Установление связи между фундаментальными характеристиками и физическими свойствами полимеров представляет собой весьма актуальную проблему, решение которой позволит не только определить оптимальные условия их применения, но и проводить направленный синтез новых полимеров на их основе с заранее заданными свойствами. Поэтому ниже рассмотрим фундаментальные характеристики полимеров.

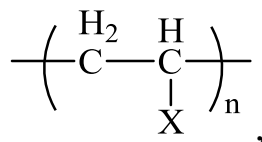
2.1.1. Химическое строение полимеров

Своеобразие химического строения макромолекул и молекулярной структуры полимеров обуславливает их специфические свойства. Напомним, что характеристикой химического строения макромолекул является строение ее повторяющегося составного звена. При этом по химическому строению повторяющегося звена полимеры делятся на следующие классы:

- органические,
- неорганические,
- элементарноорганические.

С точки зрения природы атомов основной цепи полимеры делятся на гомоцепные и гетероцепные.

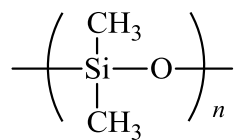
Так, в гомоцепных полимерах цепи состоят из одинаковых атомов, например, в карбоцепных полимерах из атомов углерода. Органические полимеры содержат связи С–Н и функциональные группы, включающие атомы азота, кислорода, галогенов. В частности, примером карбоцепных органических полимеров являются полиолефины – полимеры винильных мономеров с общей формулой



где X – арил, галогены, нитрильная группа и другие функциональные группы.

В отличие от органических неорганические полимеры не содержат связи углерод-водород. К гомоцепным неорганическим полимерам относятся линейные модификации серы $-(S)_n-$ и селена. К гетероцепным $-(PCl_2 = N)_n-$ – полифосфоронитрилхлорид.

Элементорганические полимеры содержат как органические, так и неорганические группы. Так, примером гетероцепного элементорганического полимера является полидиметилсилоксан



От природы атомов в повторяющихся составных звеньях (ПСЗ) зависит не только энергия связей, но и их полярность. Эти показатели являются очень важными, поскольку определяют ряд эксплуатационных свойств полимеров, например, стойкость к действию высоких температур, агрессивных сред, электрические свойства, прочность и др.

2.1.2. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимеров

Следует различать два основных термина: молекулярную массу и относительную молекулярную массу.

Так, *молекулярная масса* – это масса вещества, отнесенная к его массе [г/моль] или [кг/моль]. А *относительная молекулярная масса* – это безразмерная величина, показывающая, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

Обычно используют термин «молекулярная масса» как эквивалент термину «относительная молекулярная масса».

Установлено, что значения средней степени полимеризации одного и того же полимера будут различными в зависимости от способа усреднения при экспериментальном определении молекулярной массы (ММ):

$$\overline{P}_m = \frac{\overline{M}}{m},$$

где \overline{M} – средняя молекулярная масса полимера, m – молекулярная масса повторяющегося составного звена макромолекулы.

Различают *среднечисловую* (\overline{M}_n) и *среднемассовую* молекулярную массу (\overline{M}_w).

Среднечисловая молекулярная масса равна отношению суммарной массы макромолекул к их общему числу:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum M_i \cdot n_i}{\sum n_i},$$

где n_i – число макромолекул; M_i – молекулярная масса.

В свою очередь $\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 \cdot n_i}{\sum M_i \cdot n_i}$.

Отношение $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ характеризует *полидисперность* полимера. Так, для полимеров с одинаковым размером молекул $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1$.

Более наглядно характеризует полидисперность полимера дифференциальная кривая распределения макромолекул полимера, представленная на рис. 1.

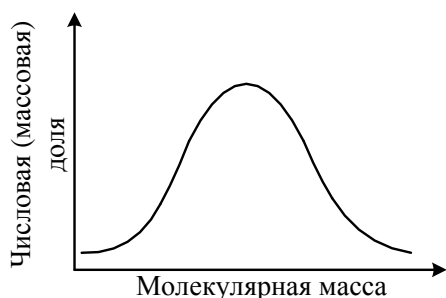


Рис. 1. Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения полимера

Кстати, полидисперность оказывает существенное влияние на основные свойства полимеров. Так, низкомолекулярные фракции ухудшают механические свойства полимера, но улучшают технологические свойства, а высокомолекулярные фракции оказывают обратное влияние – обеспечивают высокий уровень прочности и твердости, но затрудняют переработку полимера.

2.1.3. Гибкость полимерных цепей

Гибкость – это такое свойство макромолекул, которое обуславливается возможностью вращения отрезков цепи вокруг связей основной цепи.

В физике полимеров различают термодинамическую и кинетическую гибкости цепей полимера. Так, термодинамическая гибкость характеризует способность цепи изгибаться в результате теплового движения. Эта

гибкость зависит от разности энергии двух состояний. Она дает представление о способности полимерной цепи к конформационным переходам и о возможности таких переходов. В свою очередь кинетическая гибкость отражает скорость перехода цепи от одного состояния в другое под действием внешних полей, которые способствуют преодолению потенциального барьера вращения и разворачиванию цепи. Форма макромолекулы постоянно меняется во времени вследствие микроброуновского движения ее частей, подвижно связанных друг с другом. В таком случае геометрические характеристики макромолекулярного клубка являются наиболее вероятными, усредненными величинами.

На кинетическую гибкость цепи, кроме величины потенциального барьера, влияют длина цепи, температура и степень сеччатости полимера.

В зависимости от соотношения внешних сил и интенсивности теплового движения могут реализоваться различные *конформации*:

- статистический клубок (более или менее свернутая конформация, характерная для полиэтилена, полибутадиена, полиизопрена и др.);
- конформация спирали;
- конформация глобулы и др.

К предельным случаям относятся конформации вытянутой цепи и плотного клубка (глобулы). Вытянутая конформация характерна для макромолекулы жесткоцепного полимера, у которого практически отсутствуют вращения вокруг связей основной цепи. Условием возникновения глобул является сильное межмолекулярное взаимодействие между звеньями цепи за счет физических или водородных сил.

Таким образом, одна конформация переходит в другую путем простого вращения вокруг связей основной цепи и поэтому макромолекулы могут реализовать последовательно множество конформаций. Конформации и размеры реальных макромолекул определяются комбинацией сил ближнего и дальнего порядка, интенсивностью теплового движения и зависят от химического строения, молекулярной массы, конфигурации макромолекулы.

Под *конфигурацией* понимается взаимное расположение атомов вытянутой цепи, определяемое фиксированными значениями длин связей и валентных углов. Она в отличие от конформации может быть изменена лишь путем разрыва химических связей, а вращение вокруг связей основной цепи не может ее изменить. Конфигурация повторяющегося участка цепи определяется ориентацией мономерных звеньев вдоль цепи, пространственным расположением заместителей R_1 и R_2 относительно плоскости полимерной цепи и геометрической (*цис*- и *транс*-) изомерией в случае наличия ненасыщенных связей в макромолекулах полимера. Если атомы углерода основной цепи, связанные с двумя различными заместителями R_1

и R_2 , являются ассиметричными и могут находиться в L -форме или D -форме, то все одинаковые заместители расположены по одну сторону относительно плоскости зигзага цепи. Такая макромолекула называется изотактической. Если же L - и D -формы чередуются, то заместители последовательно располагаются по обе стороны от плоскости зигзага цепи. В таком случае макромолекула называется синдиотактической. Изо- и синдиотактические макромолекулы называются стереорегулярными или тактическими. Макромолекулы с нерегулярным расположением заместителей называются атактическими.

Как стереорегулярные цепи, так и цис- и транс-изомерия повторяющихся звеньев макромолекул оказывают существенное влияние на свойства полимера. Например, цис-изомер полиизопрена является каучуком, а транс-изомер (гуттаперча) по свойствам напоминает пластик.

2.1.4. Надмолекулярные образования в полимерах

Первичным структурным элементом в полимерах являются макромолекулы. Совокупность макромолекул образует более сложные структурные образования, называемые надмолекулярными структурами. Строение надмолекулярных структур (НМС) зависит от химического состава взаимодействующих звеньев цепи, числа и размера атомов или групп атомов, условий (температура, давление, среда и т. п.). Чем сложнее химическое строение макромолекул, чем разнообразнее условия, в которых синтезировали, перерабатывали и хранили полимеры, тем сложнее и разнообразнее НМС в них и тем менее однородны их свойства.

По степени упорядочения элементов НМС в органических полимерах их можно разделить на две группы:

- аморфные,
- кристаллические.

Критерием такого разделения может служить изменение дифракции рентгеновских лучей и электронов, характеризующее степень упорядоченности структур.

В полимерах с высокой степенью кристаллизации различают пластинчатые фибриллярные и глобулярные НМС.

В аморфных полимерах существуют упорядоченные образования, называемые доменами, состоящими из параллельно расположенных участков цепей, принимающих складчатую конформацию. Отдельные (проходные) полимерные цепи могут входить в несколько доменов, которые оказываются связанными между собой этими проходными цепями. При деформировании полимеров в них происходит перестройка структур.

Для полимеров с преимущественно аморфной структурой характерны стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния, границы между которыми обычно устанавливаются по температурной зависимости «деформация-температура» при фиксированном напряжении.

Надмолекулярные структуры полимеров являются подвижными системами, и в зависимости от условий одна форма может переходить в другую. Под влиянием физических воздействий при сохранении химического строения можно модифицировать НМС полимеров. Эта структурная модификация может осуществляться следующими способами:

- воздействие внешнего механического напряжения, приводящего к образованию ориентированного состояния полимера;
- изменение температурно-временных режимов структурообразования (наиболее часто изделия подвергают термообработке, в результате которой достигается желаемая НМС);
- введение в полимер малых количеств добавок веществ, химически с ним не взаимодействующих (оксид цинка, технический углерод и др.).

2.2. Свойства полимеров при их переработке

Практически все полимеры перерабатываются из расплавов или довольно концентрированных растворов. В каждом методе переработки полимера можно выделить четыре стадии, которые зачастую тесно связаны друг с другом. К этим стадиям относятся следующие:

1. Транспортирование полимерного материала в формующее устройство, например, в литьевой машине. При этом существенны характеристики переноса, т. е. его теплопроводность.
2. Подготовка полимерного материала (главным образом путем нагревания) к процессу формования. При этом существенны теплофизические характеристики полимера.
3. Формование изделия (здесь существенную роль играют реологические характеристики полимера).
4. Фиксирование требуемой формы изделия (здесь важны также такие свойства, как теплопроводность, скорость кристаллизации и т. д.).

На каждой из перечисленных стадий полимер подвергается воздействию изменяющихся температур, внутренних и внешних напряжений. Каждое из подобных воздействий вносит свой вклад во внутреннюю структуру полимера.

Под *технологическими свойствами* полимеров понимают совокупность их характеристик, определяющая выбор процесса переработки. Набор показателей, входящих в эту совокупность, зависит от конкретно решаемых научных или практических задач. Основные технологические свойства можно подразделить на несколько групп:

- реологические;
- теплофизические;
- физические характеристики в твердом состоянии.

В свою очередь реологические свойства подразделяются на следующие:

- вязкостные, определяющие механизмы и процессы вязкого течения;
- высокоэластические, характеризующие способность полимерного материала развивать и накапливать при течении необратимые деформации;
- релаксационные, определяющие процессы релаксации касательных и нормальных напряжений, высокоэластической деформации, ориентации цепей полимеров и т. п.

Эти реологические свойства полимеров проявляются, как правило, комплексно, при различных типах деформирования, имеющих место в процессах переработки, а также при растяжении полимеров в твердом или жидком состояниях.

Теплофизические свойства и структурные характеристики определяют отношение полимерного материала к нагреванию и охлаждению (коэффициенты тепло- и температуропроводности, удельная теплоемкость и т.д.) и подчиняются законам термодинамики и теплопередачи. Эти свойства характеризуются изменением объема полимеров при воздействии на него температуры (тепловое расширение и сжатие), термомеханические и структурные превращения (агрегатные, физические, фазовые состояния и переходы, например, стеклования, кристаллизации, плавления) и другими особенностями поведения полимера при переработке.

Реакции полимеров под напряжением во многом определяют не только реологические свойства и выбор температурно-скоростных режимов переработки, но и комплекс эксплуатационных характеристик получаемых изделий.

Физические характеристики полимеров в твердом состоянии включают коэффициент трения, насыпную плотность, сыпучесть, склонность к агломерации и слеживанию и другие характеристики сырья, перерабатываемые в виде порошка, гранул и т. д. Эта группа технологических свойств определяет также важные процессы, как дозирование материала, его захват рабочими органами перерабатываемых машин и т. п.

2.3. Характеристические свойства изделий из полимеров

Характеристические свойства изделия из полимера можно разделить на три основные подгруппы:

- эстетические характеристики;
- технические показатели;
- эксплуатационные свойства.

Следует иметь в виду, что большинство из этих свойств чрезвычайно субъективны, и определяются комбинацией фундаментальных и дополнительных характеристик.

Практически все характеристики изделий связаны с определением свойств материала, находящегося в твердом состоянии. Плохие изделия получаются в результате ошибочного выбора полимерного материала, неудовлетворительных условий переработки, применения плохой конструкции. В этой связи чрезвычайно нужны методы предсказания эксплуатационных свойств полимеров на основе измерения фундаментальных характеристик материала и параметров процесса.

Кому понадобятся свойства полимеров?

Большое обилие полимерных материалов сделало особенно важным получение информации о характеристиках полимеров и полимерных материалов на их основе. Эти сведения нужны всем, кому по роду работы нужны конкретные сведения о полимерных материалах, т.е. специалистам практически всех областей знаний о полимерах.

Во-первых, они понадобятся технологам, которые занимаются синтезом полимеров и которые хотят знать, будут ли реализованы ими на практике структуры, обладающие заранее заданными свойствами. Во-вторых, они необходимы проектировщикам технологий, которые часто не располагают достаточными данными и не могут получить числовые значения величин, соответствующих заданным условиям определенного процесса. В-третьих, эти свойства помогут технологам по переработке полимерных материалов, которые пытаются предугадать, как определенные физические параметры процесса будут реагировать на изменение условий его проведения. И, наконец, эти данные помогут осмыслить взаимосвязь многих научных дисциплин в области технологии полимеров. Сведения о свойствах полимеров необходимы также для определения новых областей их использования.

Следует заметить, что до сих пор отсутствуют количественные соотношения, с помощью которых по параметрам химического строения, молекулярно-массовым характеристикам и другим фундаментальным показателям можно было бы с достаточной для инженерной практики точностью рассчитать технологические свойства полимеров. Отсутствие общей количественной теории прогнозирования технологических свойств полимерных материалов отрицательно сказывается на формулировании строгих и обоснованных технических требований к полимерам для получения различных изделий, а также затрудняет математическое моделирование процессов переработки и т. п. Без такой теории нельзя дать путевку в жизнь новым полимерам.

Итак, полимерных материалов в настоящее время стало очень много, применяются они широко, знания о них становятся все глубже и обширнее. В этой связи нужно создавать многостороннюю систематизацию свойств поли-

меров, учитывающую и химические, научные и практические аспекты проблемы. Прежде всего, надо выявить те свойства полимерных материалов, которые больше всего интересуют потребителя и которые функционально связаны с составом и структурой полимеров. Наиболее существенны прочность, эластичность, теплостойкость. Эти три свойства тесно связаны с их химическим составом, химическими и надмолекулярными структурами полимеров.

В данной главе кратко рассмотрены фундаментальные характеристики полимеров и материалов на их основе, от которых зависят свойства полимеров, а вернее изделий из них. Поэтому научные исследования, включающие определение химического строения, молекулярных характеристик, физической структуры, гибкости и т.п. являются актуальными. Именно эту задачу решают специалисты в области высокомолекулярных соединений. Изучению связи свойств полимеров с их химическим строением, молекулярно-массовыми характеристиками, структурой и другими фундаментальными свойствами является основной задачей химиков, физико-химиков, физиков, технологов и других специалистов. Эта задача решается, но ее выполнение требует длительного времени.

Контрольные вопросы и задания

1. Перечислите методы определения молекулярных масс и молекулярно-массового распределения полимеров.
2. Как классифицируют полимеры по химическому строению повторяющегося составного звена?
3. Как графически оценивается полидисперность полимера?
4. Охарактеризуйте гибкость макромолекул.
5. Какие факторы влияют на гибкость полимерной цепи?
6. Дайте определение конфигурации и конформации цепей. Чем они отличаются друг от друга?
7. Какие конформации реализуются в полимерах?
8. Что такое надмолекулярная структура полимера? Назовите физический смысл данного термина.
9. Чем отличаются аморфные полимеры от кристаллических?
10. Как можно модифицировать надмолекулярную структуру полимера?
11. Охарактеризуйте основные технологические свойства полимеров.
12. Перечислите основные подгруппы свойств изделий из полимеров и охарактеризуйте их.

Глава 3. Физические свойства полимеров.

3.1. Общие положения

Как уже отмечалось ранее, полимерные материалы при эксплуатации подвергаются действию внешних полей: механических, тепловых, электрических и др. При этом физические свойства представляют собой отклик на это действие и их разделяют на следующие:

- механические,
- тепловые,
- электрические,
- магнитные,
- акустические и т. п.

Физические свойства полимеров определяются их структурой, физическим и фазовым состоянием в процессе эксплуатации. В этой связи одной из важнейших задач является установление связи между структурой полимера и его физическими свойствами. Такая связь (корреляция) позволит не только определять оптимальные условия их применения, но и проводить направленный синтез новых полимеров с заранее заданными свойствами.

Из физических свойств, характеризующих полимеры, механические свойства являются основными. Почему происходит именно так? Эти свойства обеспечивают сохранение формы и размеров изделия при действии внешних силовых полей.

Другие свойства могут иметь решающее значение при эксплуатации деталей специального назначения. Например, электроизоляционные свойства являются важными для изделий электротехнического назначения, но не имеют никакого значения для изделий пищевого направления. Тоже относится к оптическим, акустическим, теплофизическим и другим свойствам.

3.2. Механические свойства полимеров

Механические свойства определяют степень изменения структуры, размеров, формы изделия при воздействии на него механических сил. В зависимости от величины и продолжительности действия силового поля полимеры подвергаются деформации и разрушению. Поэтому различают и деформационные, и прочностные свойства. При этом *деформационные* свойства характеризуют способность полимера деформироваться под действием механического напряжения. В свою очередь *прочностные* свойства характеризуют способность сопротивляться разрушению.

3.2.1. Деформационные свойства полимеров

Под *деформацией* полимера следует понимать изменение его размеров, объема и формы под влиянием температуры, внешнего механического воздействия или внутренних сил. Как правило, деформация сопровождается изменением структуры полимеров и их свойств. При этом, чем сильнее деформация (ε), тем значительнее изменение структуры и свойств. Величина ε оценивается относительной деформацией, равной отношению абсолютной деформации тела ΔX к размеру образца X до деформации

$$\varepsilon = \frac{\Delta X}{X}.$$

Величина деформирующих сил характеризуется напряжением, т. е. силой, приходящейся на единицу площади тела:

$$\sigma = \frac{P}{S},$$

где P – деформирующая сила, МПа, S – площадь поперечного сечения образца.

Как известно, деформационные свойства полимеров обычно оцениваются по кривым напряжение-деформация (см. рис.2).

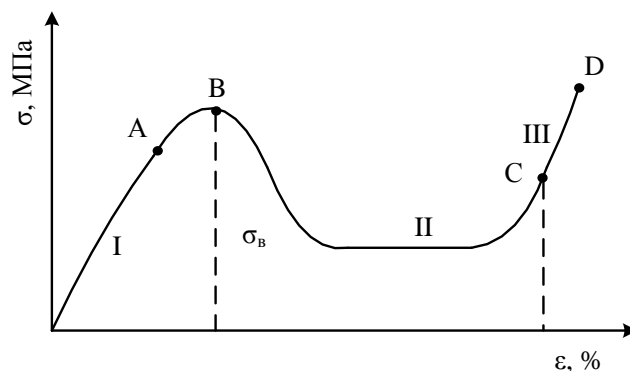


Рис. 2. Деформационная кривая стеклообразного полимера

Как видно из рис. 2, начальный участок этой условной диаграммы растяжения аморфного полимера почти прямолинеен. Другими словами, на первоначальном участке полимер деформируется упруго, и, следовательно, здесь применим закон Гука, т. е. $\sigma \sim \varepsilon$. Форма образца полимера практически не изменяется. Однако в точке A начинается стадия II, которая характеризуется сильным растяжением образца полимера при незначительном росте σ . Кстати, деформацию полимера на этом участке называют «холодным течением».

В точке B напряжение растяжения несколько снижается и образец утончается. При этом в образце возникает «шейка» и дальнейшее растяже-

ние образца происходит именно за счет удлинения его «шейки». Длина «шейки» растет до тех пор, пока не распространится на всю его растягивающуюся часть образца, причем толщина «шейки» на стадии II остается постоянной.

В точке *C* весь образец переходит в «шейку» и начинается стадия III – растяжение. Однако в точке *D* образец разрушается, при этом напряжение возрастает и оно пропорционально величине деформации.

Таким образом, для стадий I и III характерна небольшая обратимая упругая деформация. Деформация, достигнутая на стадии II, сохраняется после снятия нагрузки, но она не является истинно пластической. Так, если образец с «шейкой» нагреть или подвергнуть набуханию, то «шейка» исчезнет и образец примет первоначальную форму. Это свидетельствует о том, что ε на стадии II высокоэластическая.

Однако в отличие от обычной высокоэластической деформации, деформация проявляющаяся при $T > T_c$, называется *вынужденной высокоэластичностью*, а напряжение, при котором начинает проявляться деформация, называется *пределом вынужденной высокоэластичности* – σ_v .

При анализе кривой напряжение – деформация, возникает вопрос о механизме образования «шейки» в образце полимера. Действительно, почему она возникает? Причина этого явления состоит в следующем. Упругое деформирование образца полимера (по связям и узлам) сопровождается увеличением свободного объема. В полимере существуют слабые (дефектные) и более прочные участки. При нагружении образца полимера дефекты структуры его являются концентратами напряжений, поэтому в полимере происходят локальные микроразрывы цепей, приводящие к образованию микротрещин и микропустот размером около $2 \div 20$ нм, которые в совокупности способствуют увеличению свободного объема. В свою очередь, рост свободного объема обуславливает возможность изменения конформации макромолекул под действием напряжения и переход в ориентированное состояние. Таким образом, полимер в зоне T_c (температуры стеклования) проявляет способность к появлению высокоэластической деформации (ВЭД), для которой характерны релаксационные явления. Вероятно, высокие значения напряжения в дефектном участке релаксируют и распределяются на другие участки. К тому же релаксации напряжения способствуют и микропустоты.

Итак, релаксационными явлениями можно объяснить некоторое снижение напряжения в точке *A* (рис. 2). Однако нельзя не учитывать и изменение активационного барьера вращения атомов и их групп вокруг одианарных связей при наложении напряжения. В этом случае приложенное напряжение уменьшает потенциальный барьер, ограничивающий сегментальную подвижность, и увеличивает вместе с тем вероятность движения в

направлении, приложенной силе, другими словами, увеличивает вероятность течения (холодной вытяжке). Уменьшение потенциального барьера влечет за собой и ускорение релаксации.

После перехода полимера в ориентационное состояние (III участок) в системе значительно возрастает уровень межмолекулярного взаимодействия, т. е. растет плотность физической сетки за счет сближения полимерных цепей.

Предел вынужденной эластичности (σ_B) снижается с ростом температуры или с уменьшением скорости деформирования, а величина деформации растет. При определенной температуре σ_B достигает значения, при котором происходит хрупкое разрушение полимера, т.е. $\sigma_B = \sigma_{xp}$. Эту температуру называют температурой хрупкости.

Как уже упоминалось ранее, свойства полимеров существенно зависят от их структуры. В этой связи целесообразно рассмотреть поведение кристаллического полимера в силовом поле. На рис. 3 показана типичная диаграмма растяжения кристаллического полимера.

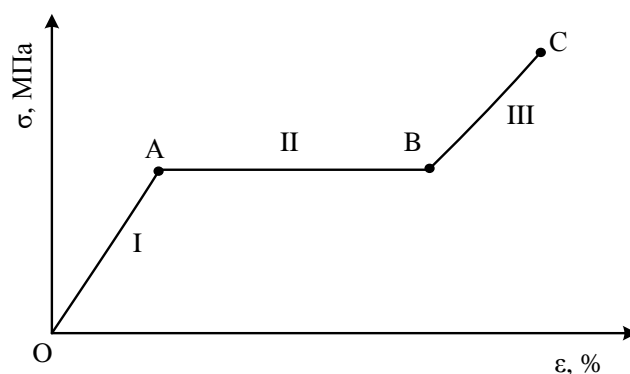


Рис. 3. Кривая растяжения σ – ϵ кристаллического полимера

Как видно из рис. 3, на участке OA полимер деформируется как единое целое без заметной перестройки структуры. Величина деформации может достигать к концу участка I до 15 %. При дальнейшем увеличении напряжения наступает момент, когда на образце возникает «шейка» (сужение образца). С ростом деформации образца «шейка» постепенно распространяется на всю длину образца, причем напряжение в образце не изменяется (участок II). На второй стадии в образце происходит изменение структуры полимера. Почему? Это связано с развитием процесса рекристаллизации – дробление одних кристаллов и создание других, ориентированных в направлении растяжения, т.е. происходит фазовый переход. Установлено, что материал «шейки» обнаруживает существенную анизотропию свойств. Это означает, что при растяжении образца, вырезанного из «шейки» в направлении предшествовавшего растяжения, обнаруживаются небольшие деформации. Кроме того, при растяжении в перпендику-

лярном направлении образец проявляет способность к очень большим деформациям (несколько %), и эти деформации будут следовать тем же правилам, что и первоначальный образец.

Третья стадия соответствует деформации полностью ориентированного кристаллического полимера. Положение точки разрыва *S* существенно зависит от молекулярной массы полимера. Эта точка смещается по кривой деформации влево вниз, что соответствует снижению прочности материала.

Способность кристаллического полимера к рекристаллизации при вытяжке широко используется в технологическом процессе изготовления волокон из этих материалов. Температурная область эксплуатации кристаллического волокна лежит ниже температуры плавления, а технологическая область вытяжки – в интервале, ограниченном температурой плавления. Предварительно вытянутый ориентированный полимер ведет себя иначе, чем невытянутый. При любых температурах ниже температуры плавления он остается высокопрочным материалом, а при его растяжении «шейка» не образуется. Прочность волокон определяется, главным образом, молекулярной ориентацией, т.к. волокна кристаллического и некристаллического строения в ориентированном состоянии имеют одну и ту же прочность.

Следует иметь в виду, что у кристаллических и аморфных полимеров наблюдается два вида разрушения – хрупкий и пластический.

При этом *хрупким* называется такой вид разрыва, при котором разрушение происходит без каких-либо заметных остаточных деформаций, связанных с вязким (для аморфных) или пластическим (для кристаллических полимеров) течением вещества. *Пластическим* принято называть такой вид разрыва, при котором разрушение образца наступает после существенных пластических деформаций, и, в частности, после образования «шейки». Пластическая деформация наблюдается в том случае, когда предел текучести твердого тела ниже предела его «хрупкой» прочности.

Один и тот же полимерный материал в зависимости от температуры обнаруживает как хрупкое, так и пластическое разрушение. Хрупкое разрушение происходит в результате отрыва небольших участков полимера, либо в результате их скалывания. При этом вид разрушения определяется природой твердого тела, а также характером напряженного состояния. При растяжении разрушение происходит по механизму, характерному для твердых ориентированных тел с малодефектной структурой. Разрушение аморфно-кристаллических полимеров происходит по аморфной части по механизму, определяемому условиями процесса (температура, скорость).

3.2.2. Релаксационные механические свойства полимеров

Для полимеров характерен целый комплекс релаксационных механических свойств. Ниже рассмотрим примеры релаксаций в полимерах.

Если к образцу полимера в виде прямоугольника подвесить постоянный груз, то с течением времени будет происходить рост удлинения образца, что видно из рис. 4.

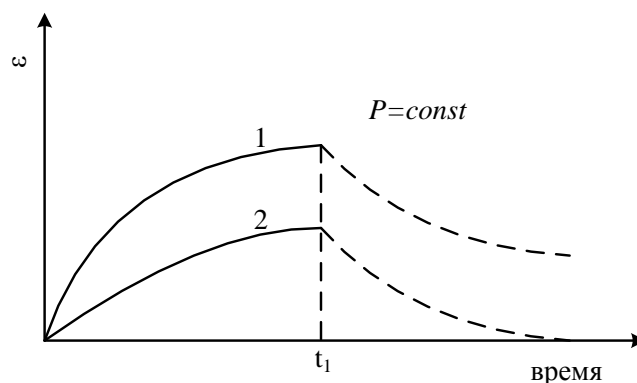


Рис. 4. Кривые ползучести полимеров:
1 – несшитого; 2 – сшитого

Пунктиром показано уменьшение длины образца после снятия нагрузки P . Как видно из рис. 4, длина образца во времени увеличивается. Увеличение деформации полимера под действием нагрузки P называется *ползучестью*.

Удлинение образца полимера (1) растет неограниченно, но скорость этого процесса стремится к постоянному значению. Длина же сетчатого полимера постепенно приближается к определенной величине. Если теперь в момент времени t_1 прекратить действие растягивающей силы, то растянутый линейный образец начнет сокращаться. Однако он не примет первоначальный размер. Почему? Дело в том, что в образце полимера одновременно с обратимой высокоэластической деформацией (ВЭД) развивается необратимая деформация течения. Она будет тем больше, чем дольше действует сила, выше температура и меньше энергия межмолекулярного взаимодействия.

Кинетика развития ползучести имеет релаксационную природу и связана с проявлением вязко-упругих свойств аморфного полимера. Деформирующая сила выпрямляет макромолекулы, которые вначале имеют свернутую конформацию, но одновременно происходит перемещение цепей друг относительно друга вследствие вязкого течения. Поперечные связи препятствуют последнему процессу, и поэтому деформация достигает некоторого постоянного значения после перехода свернутых макромолекул в более выпрямленное и ориентированное состояние по направлению действия силы. При этом деформирующая сила преодолевает внутри- и

межмолекулярные взаимодействия макромолекул. Чем больше их взаимодействие, тем труднее их преодолевать и тем медленнее развивается деформация в образце полимера.

Для полимера сетчатого строения развивающееся удлинение обусловлено только выпрямлением скрученных линейных участков пространственной сетки под действием силы P . После установления равновесия между растягивающим действием P и скручивающим действием теплового движения дальнейшая деформация образца прекращается и удлинение остается постоянным. Однако, в линейном несшитом образце полимера происходит одновременное выпрямление свернутых макромолекул и их скольжение друг относительно друга. В этом случае развивается необратимая пластическая деформация.

Следующим примером релаксации в полимере при изменении одного из параметров деформирования является изменение напряжения при сохранении постоянства деформации образца. Так, если образец линейного полимера подвергнуть быстрой деформации, то механическое напряжение, требуемое для того, чтобы поддерживать ее постоянной, будет с течением времени постоянно убывать, что демонстрирует рис. 5.

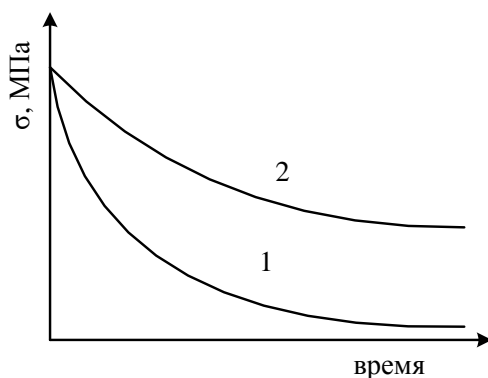


Рис. 5. Релаксация напряжения в полимерах:
1 — несшитого; 2 — сшитого

Почему происходит уменьшение напряжения в образцах полимера? Наблюдаемое уменьшение σ в образце линейного полимера обусловлено тем, что при быстром растяжении образца происходит лишь частичное распрямление макромолекул, а в основном деформируются валентные углы и изменяются межатомные расстояния. В растянутом образце при достаточно большом времени действия нагрузки тепловое движение, встречая все меньшее сопротивление растягивающего усилия, начнет постепенно скручивать макромолекулы. При этом происходит восстановление исходных расстояний между атомами и валентными углами, что приводит к значительному уменьшению усилия, удерживающего образец при заданной деформации.

Процесс скручивания макромолекул может сопровождаться необратимыми перемещениями некоторых макромолекул, как бы проскальзыванием их друг относительно друга, т.е. деформацией течения.

Теперь, если образец освободить из зажимов растягивающего устройства до того, как он полностью отрелаксирует, он сократится лишь частично. Для сшитого полимера 2 вязкое течение невозможно, поэтому релаксация напряжения происходит до определенного предела.

Одним из проявлений релаксационных процессов в полимерах является явление упругого гистерезиса. На рис. 6 представлена кривая роста напряжения и убывания в зависимости от деформации. Такая кривая носит название *петли гистерезиса*.

Кривая σ - ε , отвечающая росту σ , не совпадает с кривой его падения. При нагружении образца полимера ε не успевают развиться полностью, т.к. она отстает от напряжения и развивается с меньшей скоростью. Как видно из рис. 6 (петля гистерезиса), кривая убывания деформации при пониженном напряжении не возвращается в начало координат, и нулевому значению ε соответствует ε_1 (необратимая деформация). Однако, проследив за разгрузением образца некоторое время, можно убедиться, что эта «остаточная» деформация постепенно убывает. Поэтому ее называют *кажущейся остаточной деформацией*.

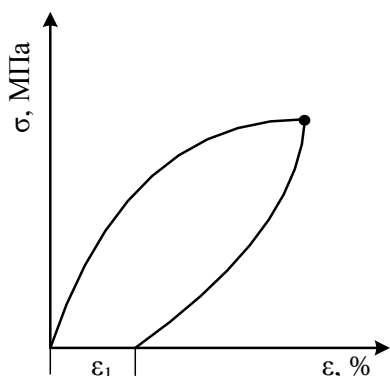


Рис. 6. Зависимость σ от ε

В заключение отметим, что работоспособность полимеров во многом определяется режимом их деформирования, прежде всего, характером действия внешних сил. Различают статические и динамические режимы нагружения. К статическим относят воздействия при постоянных нагрузках, а к динамическим – ударные или циклические воздействия.

Контрольные вопросы и задания

1. Чем определяются физические свойства полимеров?
2. Почему механические свойства, характеризующие полимеры, являются основными среди других свойств?
3. Что понимают под деформацией полимера?
4. Какой величиной характеризуется величина деформирующих сил?
5. Охарактеризуйте деформационную кривую стеклообразного полимера.
6. Что такое процесс вынужденной эластичности и какие факторы влияют на него?
7. Перечислите особенности кривой растяжения σ – ϵ кристаллизующегося полимера.
8. Охарактеризуйте два вида разрушения полимеров.
9. Объясните, в чем заключается явление ползучести полимеров.
10. Почему происходит уменьшение напряжения в образцах полимера?
11. Изобразите графически релаксацию напряжения линейного полимера.
12. В чем состоит сущность упругого гистерезиса.

Глава 4. Прочностные свойства полимеров

4.1. Термины и их определения

Под *прочностью* понимают свойство полимерного материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений. При этом разрушение – это нарушение сплошности материала, его разрыв, приводящий к образованию новых поверхностей. Чтобы разрушить полимерное тело, надо разрушить связи, объединяющие элементы его структуры. В механике полимеров различают *теоретическую* и *техническую* прочности.

Так, *теоретическая* прочность полимерного материала σ_m – это прочность тела с идеальной структурой, без повреждений и дефектов при температуре абсолютного нуля, т. е. в отсутствие теплового движения, при однородной статической деформации растяжения, обеспечивающую равную напряженность всех связей и их одновременный разрыв по поверхности разрушения.

Теоретическая прочность определяется по формуле

$$\sigma_m = N \times F_m,$$

где N – число атомов или связей, приходящихся на единицу площади сечения, F_m – прочность связи (сила взаимодействия) двух соседних атомов.

Повышение степени ориентации приводит к росту плотности упаковки макромолекул и, следовательно, к увеличению числа химических связей на единице площади разрушения полимерного тела, а также к росту числа физических узлов.

При растяжении образца полимерного материала теоретическая прочность определяется, как

$$\sigma_m = K \times E,$$

где E – модуль упругости, а K – константа равная $0,08 \div 0,16$.

Установлено, что в полимерах невысокой молекулярной массы разрушение происходит не столько за счет разрыва химических связей, сколько за счет скольжения сегментов, т. е. преодоления сил межмолекулярного взаимодействия.

Техническая прочность намного ниже теоретической. Основными причинами снижения прочности являются тепловое движение атомов и наличие слабых дефектных мест.

В реальных полимерах при $T > 0$ °К в любой полимерной системе происходит тепловое движение атомов, которое может явиться причиной термофлуктуационного разрыва связей. Термофлуктуационная теория рассматривает разрушение связей как следствие теплового колебания отдельных атомов при равномерном распределении силового температурного по-

ля. Например, разрыв связей в реальном полимере рассматривается как результат распространения, взаимодействия и генерирования фононов.

В научном понимании *фононы* – это статистически независимые связи-частицы. Под действием собственно теплового движения фононы совершают колебания вокруг положений равновесия и разрыва не происходит. Однако разрыв возможен только при больших отклонениях от положения равновесия, когда тепловые колебания становятся несимметричными (ангармоническими). При этом следует различать силовой и температурный ангармонизм. Так, если это происходит под действием внешних сил, то это силовой ангармонизм, а если при повышении температуры, то температурный ангармонизм.

В реальных полимерах при температурах выше 0 °К проявляется как тот, так и другой ангармонизм.

В полимерной системе существуют фононы высокой энергии двух видов – фононы, вызывающие возникновение положительных и отрицательных флуктуаций плотности, так называемые *дилатоны*. В общем дилатоны – это области с растянутыми связями и линейными размерами, близкими к длине свободного пробега фонона. При растяжении размеры дилатонов увеличиваются, и происходит «подкачка» энергии из окружающей среды. Это естественно приводит к локальному повышению и последующему удлинению связей вплоть до их разрыва.

Итак, процесс разрыва связей можно представить как двухстадийный. На первой стадии флуктуации приводят к возникновению дилатонов, живущих короткое время (несколько периодов атомных колебаний). На второй стадии происходит разрыв связи в дилатоне, причем энергия активации разрыва меньше, чем при одностадийном разрыве.

4.2. Кратковременная и длительная прочность полимеров

При эксплуатации изделий из полимерных материалов предварительно определяют кратковременную и длительную прочности.

Кратковременная прочность определяется при нагрузке, приближающейся к разрушающей, а длительную – при нагрузках, намного меньше разрушающих. Для определения *длительной* прочности к образцу полимера прикладывают постоянную растягивающую нагрузку, которая сразу после приложения силы, начинает вызывать необратимые изменения в структуре материала. При этом фиксируется время, через которое произойдет разрушение образца полимера. Это время принято называть *долговечностью* материала при заданном уровне напряжения. В табл. 1 приведены сравнительные данные кратковременной и длительной прочности.

Таблица 1

Значения кратковременной и длительной прочности для ряда полимеров

Полимер	Значения прочности, МПа	
	Кратковременная (1 минута)	Длительная (19 месяцев нагрузки)
Эластомеры		
– мягкие	3 ÷ 10	0,3 ÷ 2,0
– жесткие	30 ÷ 50	3 ÷ 10
Пластмассы	110 ÷ 200	3 ÷ 10
Химические волокна	500 ÷ 1000	100 ÷ 300

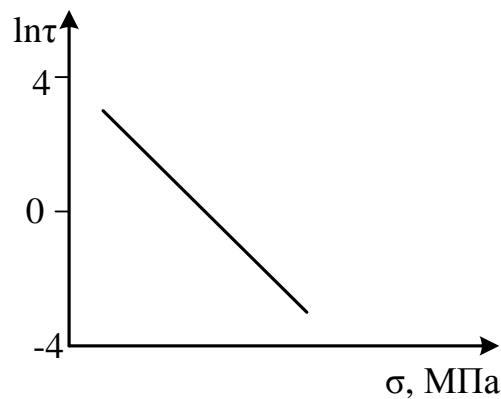
Приводя испытания образцов одного и того же материала при различных нагрузках, а следовательно, и напряжениях, получают различные значения долговечности.

В исследовательской практике для определения долговечности полимерных материалов используют уравнение вида

$$\tau = A \times \exp\left[-\frac{a}{\sigma}\right],$$

где A и a – константы временной прочности, σ – приложенное напряжение.

Между $\ln\tau$ и σ имеется линейная зависимость, которая показана на рис. 7.

Рис.7. Зависимость $\ln\tau$ от σ

Однако в практических целях нередко необходимо определить значение допускаемого напряжения, обеспечивающего долговечность изделия. В этом случае можно использовать уравнение вида

$$\sigma_{\tau} = [\sigma] \times \left[\frac{\tau}{\beta}\right]^m,$$

где $[\sigma]$ – допускаемое напряжение для требуемой долговечности изделия; $[\sigma]$ – табличное значение допускаемого напряжения, Па; τ – требуемая долговечность, час; β и m – константы. Например:

- для полиэтилена $\beta = 1,0 \times 10^{-5}$ и $m = 0,04$;
- для полиметилметакрилата $\beta = 1,9 \times 10^{-3}$ и $m = 0,029$.

Академик С. Н. Жуков предложил следующее уравнение для определения долговечности:

$$\tau = \tau_0 \times \exp \left[\frac{H_0 - \gamma \times \sigma}{k \times T} \right],$$

где H_0 – энергия активации разрыва химической связи при σ [Дж/моль]; σ – действительное напряжение; k – константа Больцмана; γ – структурно-чувствительный параметр; отражающий свойства полимера. Например: для растяжения полистирола $H_0 = 235$ кДж/моль, $\lg \tau_0 = -12$.

При одинаковом значении энергии активации разрушения связи прочность полимера тем больше, чем ниже σ , что достигается распределением нагрузки по всем разрываемым связям.

4.3. Прочность и деформативность полимеров в динамических условиях

В общем под динамическими принято понимать переменное механическое напряжение (сжатия или изгиба), изменяющееся во времени, по величине и, возможно, по знаку. В этом случае поведение полимера при циклических напряжениях описывается усталостными кривыми, построенными в координатах $\lg n$ (число циклов) – разрушающее напряжение (σ).

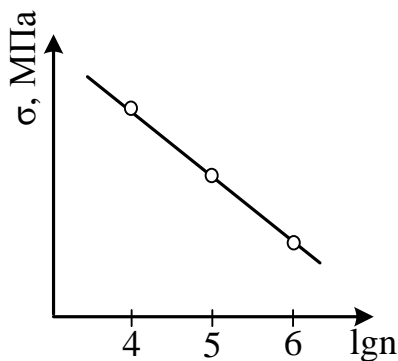


Рис. 8. Зависимость σ от $\lg n$

Во время циклического нагружения образца полимера, последний саморазогревается. На рис. 9 представлена зависимость температуры саморазогрева от числа циклов нагружения образцов при различных σ .

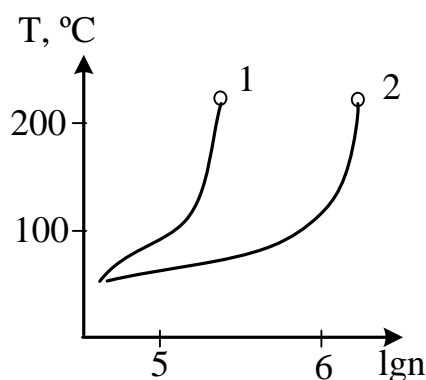


Рис. 9. Зависимость температуры саморазогрева от $\lg n$ числа циклов нагружения при различных σ :
1 – 63 МПа; 2 – 58,5 МПа

Как видно из рис. 9, изменение приложенного напряжения изгиба от 63 до 58,5 МПа существенно изменяет кинетику саморазогрева на фоне одинакового для всех нагружений приращения температуры.

Усталостная прочность существенно зависит не только от саморазогрева, но и от наличия на детали концентраторов σ , от частоты нагружения, от влажности среды, наличия в полимере пластификатора и других факторов.

4.4. Ударная прочность

Ударная прочность является технической характеристикой полимерного материала. Под *ударной прочностью* понимают способность материала сопротивляться приложенным с большой скоростью нагрузкам. Эта характеристика полимерных материалов утверждена стандартами. В этом случае полимерный материал испытывается на поперечный удар, ударное растяжение, ударное сжатие или на многократный удар. Скорость приложения нагрузки не более 1 м/с.

Наибольшее применение нашел поперечный удар, который реализуется на маятниковом копре. На рис. 10 показаны схемы испытаний образцов полимеров по Шарпи и по Динстату.

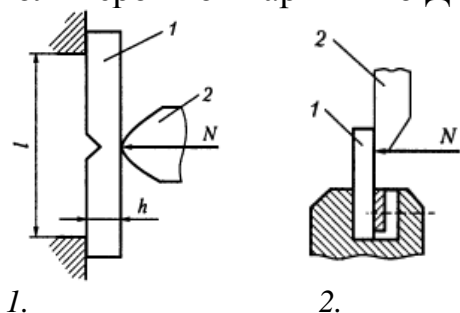


Рис. 10. Схема испытаний образцов полимера на поперечный удар:
1 – по Шарпи; 2 – по «Динстат»

Например, по ГОСТ 4647-69 образцы полимера в виде стандартного бруска (бруска 6×6×60 или 10×15×120) с надрезом (метод Шарпи) или без него испытывают на стандартном маятниковом копре, например, типа КМ-0,5. Удар наносится маятником копра по середине образца. Расстояние между опорами l должно быть согласовано с сечением образца h . По второму методу образец закрепляется консольно (метод «Динстат»).

На рис. 11 представлена схема копра.

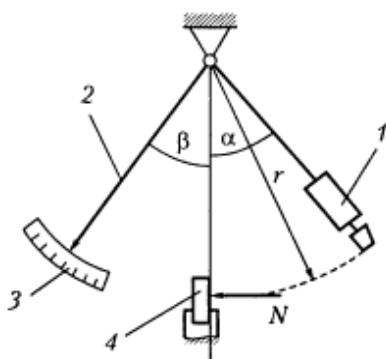


Рис. 11. Схема действия маятникового копра:
1 – маятник; 2, 3 – измерительные устройства;
4 – образец

Ударной вязкостью называют отношение энергии разрушения образца (A , кДж) к площади его поперечного сечения (m):

$$a = \frac{A}{B \times h}, \text{ кДж/м}^2.$$

При разрушении образца маятником затрачивается часть энергии, поэтому угол взлета маятника меньше угла установки ($\beta < \alpha$).

По показаниям измерительной установки (2, 3) оценивают энергию разрушения:

$$A = G \times r \times [(1 - \cos \alpha) - (1 - \cos \beta)], \text{ Дж.}$$

где G – сила маятника, Н; r – радиус дуги движения бойка, м. Скорость нагружения 3,5 м/с.

4.5. Твердость полимерных материалов

Термин *твердость* означает способность полимерного материала сопротивляться вдавливанию в него других тел. По сути, она характеризует механические свойства поверхности материала. На нее влияют температура, величина и скорость приложенного усилия и другие внешние факторы. Мягкие и эластичные полимерные материалы, имеющие низкую твердость, могут быть использованы в качестве герметиков, уплотнительных и прокладочных материалов. В противовес эластичным, твердые полимерные материалы применяются для изготовления конструктивных деталей, а именно, тормозных систем, зубчатых колес и подшипников, деталей резьбовых соединений.

Значения измерений на твердость применяют для оптимизации содержания пластификатора, количества и вида наполнителя, условий переработки в изделия. Кроме того, по величине твердости судят о следующих характеристиках:

- модуль упругости,
- коэффициент Пуассона,
- пластичность,
- упругость.

Для определения твердости используют методы, отличающиеся геометрией индентора: Бринелль, Роквелл, Виккерс (рис. 12).

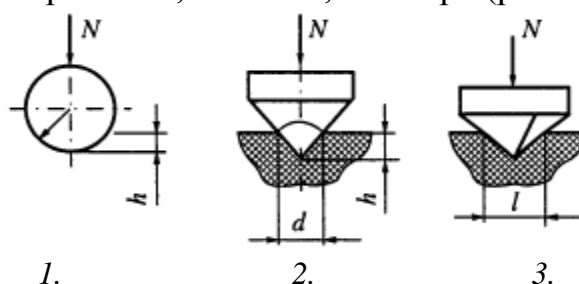


Рис. 12. Схемы инденторов:

1 – стальной шарик (метод Бринелля); 2 – металлический конус (метод Роквелла); 3 – алмазная пирамидка (метод Виккерса)

При испытаниях замеряют либо глубину вдавливания индентора h , либо размеры получаемого отпечатка l .

Кстати, ГОСТ 4670-70 предписывает для определения твердости полимерного материала использовать именно метод Бринелля с замером глубины индентора h .

Значение твердости ($HВ$) по Бринеллю рассчитывают по формуле

$$HВ = \frac{N}{\pi \times d \times h}, \text{ Па,}$$

где N – усилие, приложенное к индентору, d – диаметр шарика, h – глубина вдавливания шарика.

На рис. 13 показана зависимость твердости ($HВ$) от усилия N .

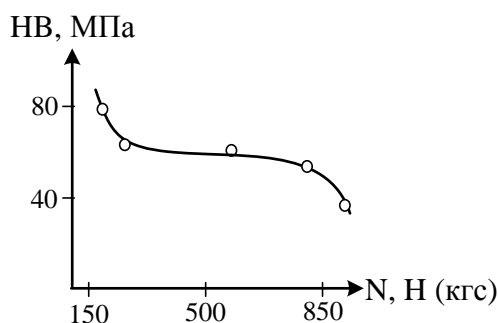


Рис. 13. Зависимость $HВ$ от N полимера

При малых значениях N площадь контакта невелика и значения твердости получаются завышенными. В этом случае полимер ведет себя как упругое твердое тело. В интервале усилий $300 \div 500$ Н значения HB постоянны, что свидетельствует о пропорциональности приложенного усилия и возникающей деформации. При возрастании усилия до 1000 Н пластические деформации резко увеличиваются, значения HB уменьшаются, получаемые результаты выходят за пределы доверительного интервала.

Упругость и пластичность материала измеряют, разгружая индентор без изменения образца. Отсчет остаточной деформации проводят через 60 с после снятия нагрузки. Число упругости (Y) в процентах рассчитывают по формуле

$$Y = \frac{h - h_1}{h} \times 100 \%$$

Разрушающее напряжение σ_p можно определить по формулам $\sigma_p = 0,87 \times HB^{0,91}$ и $\sigma_T = 0,35 \times HB^{0,93}$

Твердость полимерного материала существенно зависит от температуры испытаний (рис. 14).

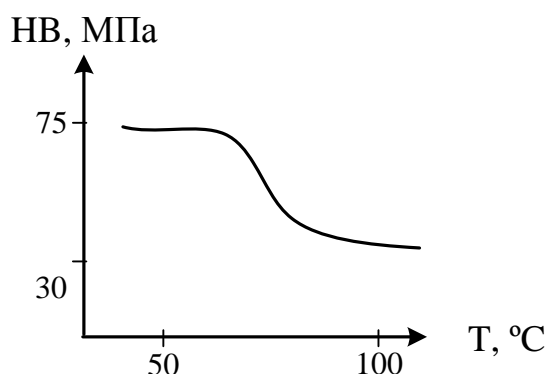


Рис. 14. Зависимость твердости полиамида от температуры испытаний

Как видно из рис. 14, с увеличением температуры испытаний величина твердости для полиамида резко снижается. Это обстоятельство следует учитывать при эксплуатации полимерных материалов в температурных полях.

4.6. Влияние структуры полимера и условий испытаний на прочность полимерных материалов

Свойства полимеров обусловлены особенностями их структуры, знание основных параметров которой необходимо для создания научно обоснованных методов их регулирования. Структуру полимера обычно рассматривают на двух уровнях – молекулярном (т. е. структуру макромолекулы) и надмолекулярном.

Так, структура макромолекулы включает химическое строение, длину и распределение по длине и молекулярным массам, пространственное расположение звеньев, форму макромолекулы. В свою очередь структурой полимера называют устойчивое взаимное расположение в пространстве всех образующих его элементов, их внутреннее строение и характер взаимодействия между ними.

При отсутствии в макромолекулах сильно взаимодействующих полярных групп ($-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOCH}_3$ и др.) сочетание линейных и разветвленных цепей приводит к образованию относительно гибких надмолекулярных структурных элементов. Полимер в этом случае имеет высокоэластические свойства при обыкновенной или при повышенной температуре, как правило, хорошо растворяется в подходящих растворителях.

Наличие в цепях полимера полярных групп, обуславливающих сильное межмолекулярное взаимодействие (ММВ) приводит к образованию сравнительно жестких надмолекулярных структурных элементов. Такие полимеры обладают большей твердостью и более стойки к действию растворителей. Полимерные материалы из них прочны, но более жестки.

При отсутствии полярных групп в макромолекулах получают мягкие, гибкие и эластичные, но недостаточно прочные полимерные материалы. Образование крупных структурных элементов (надмолекулярных структур) в линейных и разветвленных полимерах происходит благодаря взаимодействию между отдельными атомными группировками соседних цепей преимущественно за счет водородных связей и типичных межмолекулярных сил (вандерваальсовых). Интенсивность межмолекулярных сил связана с величиной дипольного момента молекул, т. е. с их полярностью. Чем выше полярность (дипольный момент), тем сильнее межмолекулярное взаимодействие. Однако несимметричность строения молекул усиливает их полярность, а это обуславливает увеличение твердости, прочности, но снижается их морозостойкость и электрические свойства.

Боковые цепи увеличивают расстояние между макромолекулами и снижают интенсивность их взаимодействия между собой. Полимеры с разветвленными макромолекулами более эластичны, но имеют меньшие величины плотности, механической прочности и теплостойкости.

Межмолекулярное взаимодействие оказывает решающее влияние на характер надмолекулярной структуры полимеров. Наличие сильно взаимодействующих полярных группировок приводит к более упорядоченному расположению макромолекул полимера относительно друг друга.

Кристаллические полимеры характеризуются большой плотностью упаковки макромолекул по сравнению с аморфными, и для них напряжение существенно зависит от степени кристалличности и морфологии кристаллов, что и показано ниже.

Для полиметилметакрилата были получены следующие значения σ_p :

1. ПММА с глобулярной структурой $\sigma_p=64$ МПа.
2. ПММА с фибриллярной структурой $\sigma_p=74$ МПа.

Повышение прочности при переходе от глобулярной к фибриллярной структуре связано с увеличением ориентации макромолекул в фибриллярных кристаллах. Все факторы, способствующие развитию ориентации процессов (повышение молекулярной массы, конфигурационной регулярности) приводят к росту прочности полимеров.

Прочность кристаллических или аморфных полимеров, кристаллизующихся при деформации, определяется способностью полимера к перестройке надмолекулярной структуры при деформации. Повышение молекулярной массы, возникновение редких химических поперечных связей препятствуют скольжению макромолекул и тем самым способствуют ориентации, кристаллизации и упрочнению. Если исходная кристаллическая структура полимера такова, что при деформации возможно ее разукрупнение и скольжение образующихся блоков в направлении деформирования без их разрыва, то прочность и разрывное удлинение довольно высоки. Так, при уменьшении размера сферолитов в изотактическом полипропилене с $30 \div 50$ до $10 \div 20$ нм происходит повышение прочности при разрыве от 60 до 30 МПа.

Таким образом, при выборе полимерного материала и способа изготовления из него изделия необходимо учитывать условия эксплуатации, свойства полимера и их изменение в процессе эксплуатации. Так, линейным полимерам (полиэтилен, поливинилхлорид и др.) при действии механических напряжений, особенно при повышенных температурах, свойственна ползучесть, т. е. накопление остаточных деформаций, что приводит к потере формы изделия (например, к увеличению диаметра труб, вздутию поливинилхлоридного линолеума и т. д.). Поэтому изделия, подвергающиеся неоднократным деформациям, целесообразно изготавливать из сетчатых или армированных полимеров. Для предупреждения деформирования изделий из полимеров необходимо, чтобы они работали при напряжениях, не превышающих предела текучести в условиях эксплуатации. Наибольшее влияние на свойства полимеров оказывают температура, величина и частота нагружения. Так, оптимальные температуры эксплуатации линейных полимеров должны быть не ниже температуры хрупкости и не выше температуры механического стеклования (для аморфных полимеров) или температуры плавления для кристаллических полимеров.

Контрольные вопросы и задания

1. Почему важнейшей проблемой в прикладной физике полимеров является установление связи между свойствами полимеров и их структурой?
2. Что понимают под структурой полимеров?
3. Почему механические свойства полимеров являются основными по сравнению с другими?
4. Как определяют деформацию полимера?
5. По каким кривым оценивают деформационные свойства полимеров? Приведите примеры.
6. Перечислите особенности деформации стеклообразных полимеров.
7. Объясните сущность явления релаксации деформации.
8. Поясните суть релаксации напряжения.
9. Что такое гистерезис?
10. Почему техническая прочность полимера ниже теоретической?
11. Охарактеризуйте сущность термофлуктуационной теории разрушения связей в полимерах.
12. Что такое фононы и дилатоны?
13. Как определяют долговечность полимеров?
14. Какими кривыми описываются поведение полимера при циклических напряжениях?
15. Как определяется ударная прочность?
16. Перечислите методы определения твердости полимера.
17. Какие факторы влияют на прочность полимера?

Глава 5. Теплофизические свойства полимеров.

Теплофизические свойства полимеров рассматривают как специфическую реакцию, возникающую в них, на температурное поле. Специфичность этих свойств обусловлена особенностями макромолекулярного строения, гибкостью цепей локальной анизотропией силового поля. Локальная анизотропия силового поля обусловлена различием сил, действующих внутри макромолекулы (химические связи) и между макромолекулами (физические связи).

К теплофизическим характеристикам относят теплоемкость, тепло- и температуропроводность, изменение размеров при варьировании температуры.

Зачем нужно исследовать поведение полимеров в температурном поле и знать при этом перечисленные выше характеристики полимеров?

Во-первых, знания теплофизических свойств полимеров необходимы для выбора параметров процессов переработки их в изделия с использованием нагревания, т.е. перевода полимера из одного физического состояния в другое. Во-вторых, информация о теплофизических характеристиках полимеров и материалов на их основе нужны для расчета теплового баланса реактора синтеза полимера, а также машины для его переработки в изделия.

Чтобы понять физический смысл теплофизических характеристик полимеров, рассмотрим их в указанной последовательности.

5.1. Теплоемкость полимеров

Хотя термин «теплоемкость» веществ не нов для студентов, тем не менее, в соответствии с теорией познания, дадим определение теплоемкости полимеров. Так, под теплоемкостью полимеров понимают количество тепла, необходимое для нагревания его на 1 °К. В физике полимеров различают удельную и мольную теплоемкости. При этом *удельная* теплоемкость – это количество тепла, необходимое для нагревания на 1 °К единицы массы полимера [Дж/(кг·К)].

В свою очередь, *мольная* теплоемкость – это количество тепла, необходимое для нагревания на 1 °К одного моля полимера [Дж/(моль·К)].

Различают также теплоемкости при постоянном давлении (C_p) и постоянном объеме (C_v). В этом случае C_p и C_v определяют по следующим формулам:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p, \quad C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v, \quad C_p = C_v + \frac{a^2 \times V \times T}{K_{сж}},$$

где H – энтальпия, U – внутренняя энергия, V – объем, α – термический коэффициент объемного расширения, $K_{сж}$ – коэффициент изотермического сжатия.

В термодинамических расчетах обычно пользуются истинной C теплоемкостью, представляющую собой отношение бесконечно малого количества тепла dQ , подводимого к 1 молю полимера, к бесконечно малому приращению температуры dT , т.е. $C = dQ/dT$.

Средней мольной теплоемкостью \bar{C} в интервале температур от T_1 до T_2 называется отношение количества тепла Q , подводимого к 1 молю полимера, к разности температур:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

Для теоретического определения теплоемкости полимера рассчитывают колебательный спектр его в широком интервале диапазон частот. Теплоемкость полимера характеризует способность поглощать полимером энергию, которая выделяется в систему вследствие молекулярного движения и таким образом определяется колебательным спектром. В этом случае теплоемкость твердых полимеров (стеклообразных и кристаллических) представляют аддитивной функцией двух составляющих, обусловленных решеточными скелетными колебаниями основной цепи и характеристическими колебаниями отдельных боковых атомов и групп в повторяющемся составном звене полимера.

Как правило, решеточные колебания являются низкочастотными, акустическими, они вносят основной вклад в теплоемкость твердых тел и зависят, главным образом, от массы повторяющегося составного звена полимера. Однако, характеристические колебания боковых групп проявляются в области более высоких частот и, следовательно, более высоких температур. Они зависят от соотношения масс атомов основной цепи и бокового заместителя. Теплоемкость в [Дж/(моль·К)] некоторых полимеров приведена ниже.

Полимер	C_p
Полиэтилен	49,6
Полипропилен	90,7
Полистирол	128,2
Полиметилметакрилат	138,0
Полиэтилентерефталат	218,4
Полипропилен атактический	68,3

Из приведенных данных видно, что величина C_p возрастает по мере увеличения числа и объема боковых групп. На рис. 15 показана темпера-

турная зависимость теплоемкости гипотетического полимера ($T_{ст}$, $T_{кр}$ и $T_{пл}$ – соответственно температуры стеклования, кристаллизации и плавления).

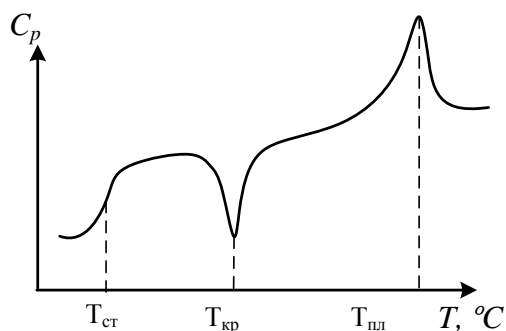


Рис. 15. Температурная зависимость теплоемкости полимера

Как видно из рис. 15, выше $T_{ст}$ характер температурной зависимости теплоемкости полимера резко изменяется. Это обусловлено фазовыми переходами первого рода – кристаллизацией и плавлением полимера. При этом кристаллизация полимера сопровождается экстремальным уменьшением теплоемкости с максимумом при температуре скорости кристаллизации. А плавление наоборот, экстремальным ростом теплоемкости с максимумом при температуре плавления. После плавления кристаллов зависимость теплоемкости от температуры снова приобретает линейный характер и при высокой температуре теплоемкость всех твердых тел составляет $C_p=25$ Дж/моль (закон Дюлонга-Пти).

В том случае, если в литературе отсутствуют величины теплоемкости полимеров, то их можно рассчитать, как рекомендует Ван Кревелен, по групповым вкладам в мольную теплоемкость. В таблице 2 приведены групповые вклады некоторых групп в полимерах.

Таблица 2

Групповые вклады в теплоемкость полимеров

Группа	Значения теплоемкостей	
	C_p^s	C_p^l
$-\text{CH}_3$	7,38	8,80
$-\text{CH}_2-$	6,05	7,26
$-\text{CH}-$	3,72	5,0
$-\text{C}-$	1,47	1,76

Более подробную информацию о группах смотри в [3].

Ниже приведен пример расчета теплоемкости полипропилена со степенью кристалличности 30 % при 25 °С.

Значения C_p (298 °К) рассчитываются суммированием групповых вкладов, приведенных в таблице 2.

	C_p^s	C_p^l
-CH ₃	7,38	8,80
-CH ₂ -	6,05	7,26
- $\overset{ }{\text{C}}\text{H}$ -	3,72	5,0
Итого:	17,15	21,06

Для полипропилена с кристалличностью 30 % мольная теплоемкость равна:

$$C_p^s = 0,30 \times 17,15 + 0,7 \times 21,06 = 19,9 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \text{ при } 298 \text{ °К.}$$

Удельная теплоемкость равна:

$$\frac{C_p^s}{M} = \frac{19,9}{42,1} = 0,47 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Здесь 42,1 – молекулярная масса пропилена.

Зависимость теплоемкости от температуры можно определить с помощью двух выражений:

$$\frac{C_p^s(T)}{C_p^s(298)} = 0,106 + 0,003 \times T,$$

$$\frac{C_p^l(T)}{C_p^l(298)} = 0,64 + 0,0012 \times T,$$

где C_p^s и C_p^l – соответственно удельные теплоемкости в твердом и жидком состоянии при температуре, представляющей практический интерес, T – температура процесса, °К.

Возвращаясь к рис. 15, следует заметить, что зависимость C_p от температуры позволяет определить температуру стеклования полимеров, что является одним из методов ее определения.

5.2. Теплопроводность полимеров

Другой характеристикой полимеров является их теплопроводность. *Теплопроводностью* называют процесс переноса тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры. При этом в полимере возникает градиент температур, который приводит к появлению теплового потока. Этот тепловой поток существует до тех пор, пока вследствие переноса энергии градиент температур не окажется равным нулю.

Оценку теплопроводности производят по коэффициенту теплопроводности λ , равному количеству тепла Q , протекающего в единицу времени через единицу площади (S) поверхности, перпендикулярной к направ-

лению потока тепла при перепаде температур на 1 °К на единицу длины в этом направлении, т. е.

$$dQ = \lambda \times \frac{dT}{dx} \times dS \times d\tau,$$

где Q – количество тепла, переносимое за время $d\tau$ через площадку dS в направлении нормали (x) к этой площадке в сторону убывания температуры T , $\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры. Размерность величины $\lambda = \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$.

Явление теплопроводности в расплавах и в аморфных твердых полимерах объясняют на основе так называемой «фононной» модели. Сущность ее сводится к следующему. Прежде всего, необходимо уточнить понятие фонона. Итак, фононы – это квазичастицы, представляющие собой кванты упругих колебаний среды. Распространение и рассеяние упругих волн (фононов) вызывается тепловыми колебаниями составляющих полимера частиц. Как предполагают ученые, процесс теплопроводности полимера связан с переносом энергии от слоя к слою квантовыми порциями со скоростью звука. При этом количество перенесенной энергии считают пропорционально плотности и теплоемкости. Поэтому теплопроводность аморфных и кристаллических полимеров неодинакова и в зависимости от температуры изменяется по-разному, что видно из рис. 16.

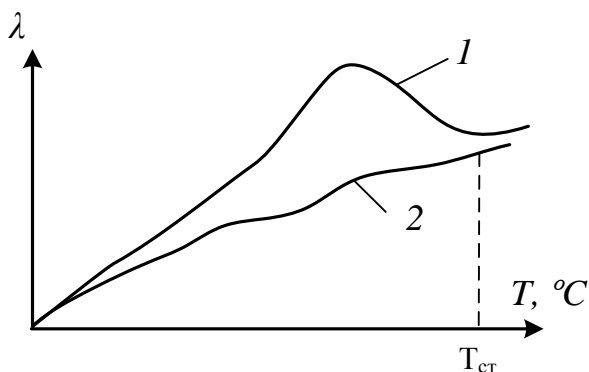


Рис. 16. Зависимость теплопроводности кристаллического и аморфного полимеров от температуры:

1 – кристаллический полимер, 2 – аморфный полимер

Установлено, что при низких температурах (до 30 °К) теплопроводность кристаллического полимера определяется преимущественно переносом фононов на границах кристалла и зависит от теплоемкости. В этой области теплопроводность $C_v \approx T^3$ (область I). Однако при высоких температурах увеличивается число фононов и взаимодействие между ними, длина пробега снижается, теплопроводность экспоненциально уменьшается с ростом температуры.

В области II теплопроводность $\lambda \approx 1/T$. В этой области выше $100 \div 200$ °К возбуждено очень много фононов, длина среднего пробега их невелика и практически не зависит от температуры. В тоже время эффективность взаимодействия фононов высока, сопротивление переносу пропорционально температуре и теплопроводность пропорциональна величине $1/T$.

Как видно из рис. 16, кривая 2, теплопроводность аморфного полимера растет с температурой немонотонно и в области низких температур существенно ниже теплопроводности кристаллического полимера. Это обусловлено большим рассеянием фононов из-за отсутствия дальнего порядка в аморфных полимерах. Кроме того, отсутствие дальнего порядка приводит к неоднородности распространения фононов. При высоких температурах ($> 100 \div 200$ °К) длина свободного пробега фононов находится на уровне ближнего порядка в стеклообразных полимерах и сопоставима с длиной пробега в кристаллических полимерах.

При температуре стеклования наблюдается излом зависимости теплопроводности от температуры. Например, ниже $T_{ст}$ теплопроводность имеет небольшой положительный температурный коэффициент $d\lambda/dT > 0$, а после $T_{ст}$ – отрицательный $d\lambda/dT < 0$. Это объясняется изменением механизма переноса тепла в аморфных полимерах в области температур выше $T_{ст}$.

Теплопроводность полимеров зависит от таких факторов, как температура, химическая структура полимера, физическое состояние полимера и его молекулярная масса.

Связь между $1/\lambda$ и молекулярной массой полимера дается уравнением вида:

$$1/\lambda = 1/\lambda_{\infty} + B/M^{1/2},$$

где λ_{∞} – теплопроводность полимера с бесконечно большой молекулярной массой (M) и B – константа.

Установлено, что молекулярная масса полиэтилена, при которой наступает насыщение λ , составляет $\approx 10^5$ при 413 °К и полистирола при 373 °К. Причина насыщения теплопроводности при увеличении молекулярной массы связана с тем, что при достаточно большой длине цепей доля межмолекулярных связей растет и возрастает вклад передачи энергии через межмолекулярные связи. В случае достаточно длинных макромолекул суммарная плотность физических сил межмолекулярных связей определяется конформацией макромолекул, а при одинаковой конформации – мало зависит от молекулярной массы.

Известно, что увеличение разветвленности макромолекулярных цепей, наличие длинных боковых заместителей создает дополнительное со-

противление передачи энергии и приводит к снижению теплопроводности. Значения для теплопроводности ряда полимеров приведены ниже.

ПЭНП = 0,38 Вт/(м×К), ПЭВП = 0,47 Вт/(м×К), ПП = 0,23 Вт/(м×К), поли-1,4-изопрен: линейный = 0,13 Вт/(м×К), сшитый = 0,167 Вт/(м×К).

Ориентация макромолекул полимеров приводит к тому, что λ в направлении ориентации аморфного полимера выше, чем в перпендикулярном ориентации направлении. Физической причиной появления анизотропии теплопроводности аморфных полимеров является переход из конформации статистического клубка в конформацию вытянутой струны (фибриллы), что приводит к увеличению ковалентных связей, расположенных вдоль оси ориентации, и повышению проводимости энергии.

Обычно полимеры в чистом виде не используются и поэтому в них вводят различные наполнители. В этом случае наполнители в полимере изменяют теплопроводность. Так, для эластомеров, наполненных техническим углеродом, справедливо соотношение:

$$\lambda = \lambda_0 + K_\lambda \times m,$$

где m – массовая доля технического углерода, K_λ – коэффициент, зависящий в основном от физико-химических свойств технического углерода.

Таким образом, величина теплопроводности хорошего теплоизоляционного полимерного материала должна быть низкой. Этому условию удовлетворяют полимеры, которые имеют λ в 70 ÷ 220 раз меньше, чем λ сталей, что позволяет использовать их в качестве теплоизоляторов. Однако в процессе переработки полимеров они должны нагреваться до температур переработки и охлаждаться до температуры окружающей среды в течение разумно короткого периода времени.

5.3. Температуропроводность полимеров

Температуропроводность полимера характеризует скорость изменения температуры в нем под действием теплового потока в нестационарных условиях. Эту характеристику нужно знать для оценки времени охлаждения изделия из полимера, получаемого из расплава полимера, а также для оценки поведения полимерного изделия в условиях нестационарных тепловых полей.

Температуропроводность (a) определяют по формуле

$$a = \frac{\lambda}{C_p \times \rho} - \frac{\lambda}{C_v}, [\text{м}^2/\text{с}],$$

где C_p и C_v – соответственно удельная (Дж/кг·К) и объемная (Дж/м³·К) теплоемкости, ρ – плотность полимера, кг/м³.

На рис. 17 приведена зависимость величины a от температуры для аморфного и кристаллического полимеров.

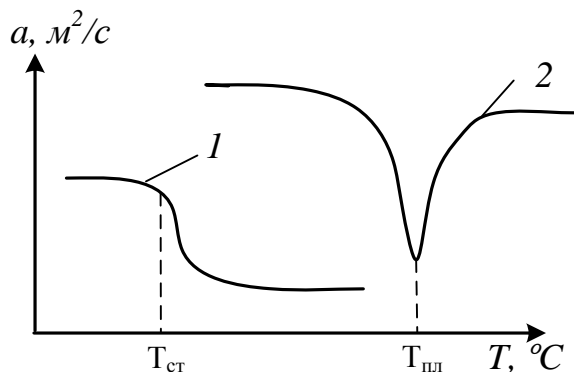


Рис. 17. Температурная зависимость температуропроводности аморфного (1) и кристаллического (2) полимеров

Кривые $a = f(T)$ полимеров существенно разнятся по форме. Так, в температурном интервале размягчения стеклообразного полимера величина a резко падает, а при температуре выше $T_{\text{ст}}$ (в области высокоэластического состояния) она практически не изменяется с температурой. Скачок температуропроводности в области стеклования является следствием резкого возрастания теплоемкости при стекловании и слабого изменения теплопроводности в этой области.

В случае кристаллического полимера его температуропроводность заметно уменьшается с ростом температуры, а затем она проходит через минимум в области плавления и после завершения этой стадии, снова увеличивается. Такой характер кривой обусловлен изменением теплоемкости, теплопроводности и плотности полимера при его плавлении.

Наличие скачка температуропроводности на кривой $a = f(T)$ аморфного полимера и экстремума на кривой 2 позволяет определять температуры стеклования аморфных полимеров и температуры плавления кристаллического полимера. Установлено, что скачок температуропроводности полимера проявляется только при низких степенях кристалличности. С увеличением степени кристалличности температуропроводность полимера возрастает при одновременном увеличении температурного коэффициента da/dT .

На величину температуропроводности полимеров оказывают влияние нижеследующие свойства:

- молекулярная масса полимера;
- конфигурация и химическое строение звена полимера;
- наличие низкомолекулярных наполнителей.

Ниже приведены данные для температуропроводности ПММА, отражающие влияние молекулярной массы на значение a :

Молекулярная масса	$a \times 10^8 \text{ м}^2/\text{с}$
10×10^4	11,9
$2,3 \times 10^4$	10,5
$0,66 \times 10^4$	8,6
$0,02 \times 10^4$	6,0

В общем случае в области малых и средних значений молекулярных масс величина a полимеров увеличивается пропорционально \sqrt{M} , а затем ее рост с увеличением молекулярной массы замедляется и при достижении высоких значений молекулярной массы замедляется и при достаточно высоких значениях молекулярных масс показатель a практически не изменяется.

Повышение разветвленности макромолекул за счет увеличения размеров боковых заместителей приводит к снижению температуропроводности аморфных полимеров. Так, например, величина a снижается в ряду полимеров ПЭ > ПВХ > ПС.

Это обусловлено снижением теплопроводности с увеличением массы составного повторяющегося звена цепи за счет боковых группировок.

В табл. 3 приведены значения температуропроводности ряда полимеров.

Таблица 3

Влияние природы химического строения полимеров на величину температуропроводности

Полимеры	$a \times 10^7 \text{ м}^2/\text{с}$
Полиэтилен низкой плотности	1,3 ÷ 1,5
Полиэтилен высокой плотности	1,9
Полипропилен	1,3
Полистирол	0,94
Поливинилхлорид	0,118
Аминопласты	0,95

5.4. Теплостойкость полимеров

Теплостойкость полимера характеризуется способностью его не размягчаться при повышении температуры. Количественной характеристикой теплостойкости полимера служит температура, при которой в условиях действия постоянной нагрузки деформация образца не превышает некоторую величину. Эта характеристика является в некотором роде условной, но она помогает правильно выбрать полимерный материал для конкретных условий. Это связано с тем, что любое, даже незначительное повышение

температуры приводит к снижению модуля упругости полимерного материала.

В настоящее время известны следующие методы определения теплостойкости полимеров, а именно, метод Мартенса и метод Вика.

Наибольшее распространение среди них нашел метод Мартенса и поэтому рассмотрим его более подробно.

Так, при определении теплостойкости полимера по Мартенсу, консольно закрепляют образец и подвергают его изгибающему моменту и фиксируют при этом температуру, при которой достигается определенная деформация. На рис. 18 схематично представлена установка измерения теплостойкости полимеров по методу Мартенса.

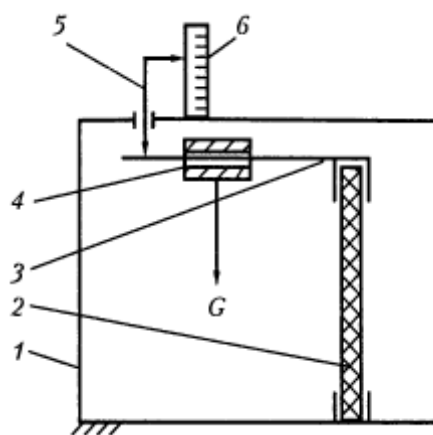


Рис. 18. Схема измерения теплостойкости по Мартенсу:
1 – термокамера; 2 – образец полимера; 3 – нагружаемое устройство; 4 – груз;
5, 6 – измерительное устройство

Образец полимерного материала размером $120 \times 10 \times 15$ мм закрепляется вертикально в термокамере 1 и нагружается консольно с помощью нагружаемого устройства 3 $\sigma = 5$ МПа. Измерительное устройство 5, 6 позволяет фиксировать деформацию изгиба образца. При этом за теплостойкость полимера принимается температура, при которой указатель 5 сместится на 6 мм.

В табл. 4 приведены значения теплостойкости полимеров по Мартенсу.

Таблица 4

Значения теплостойкости некоторых полимеров

Полимеры	Теплостойкость, °С
Полиметилметакрилат	60 ÷ 80
Полистирол	80
Поликапроамид	50 ÷ 55

Как видно из табл. 4, теплостойкость полимеров не велика. Однако она может быть повышена следующими методами:

- усилением меж- и внутримолекулярных взаимодействий, за счет насыщения макромолекул полярными группами;
- упорядочением надмолекулярной структуры, в частности, повышением степени кристалличности полимера;
- образованием поперечных химических связей и увеличением степени сшивания;
- введением активных наполнителей.

Таким образом, метод Мартенса позволяет проводить оценку теплостойкости полимеров в условиях эксплуатации изделий из них.

5.5. Морозостойкость полимерных материалов

Полимерные материалы используются в разных условиях, включая и низкие температуры эксплуатации деталей или изделий из них. Поэтому необходимо оценивать их морозостойкость. Под *морозостойкостью* следует понимать способность полимерного материала сохранять свои свойства при низких температурах. Так, например, для стеклообразных полимеров – это отсутствие хрупкости, для эластомеров – она означает сохранение эластичности. Поэтому для них температурной границей морозостойкости является температура хрупкости – $T_{хр}$.

Морозостойкость образцов полимеров оценивают коэффициентом K , определяемым из соотношения вида:

$$K = \frac{X_T}{X_{20}},$$

где X_T и X_{20} – значения данного показателя при низкой и комнатной температурах, соответственно.

На практике морозостойкость выражается также способностью полимера выдерживать без растрескивания разовое охлаждение до заданной температуры в течение определенного времени или многократные циклы охлаждения или нагревания.

Следует иметь в виду, что морозостойкость полимерного материала зависит, прежде всего, от продолжительности нагружения образца полимера (скорость, частота), поскольку от нее зависят $T_{ст}$ и $T_{хр}$, а также другие свойства материала.

Температуру $T_{к}$, отвечающей данному коэффициенту морозостойкости, можно рассчитать по формуле:

$$\frac{1}{T_{к}} = A + B \times \lg \tau = C - B \times \lg \omega,$$

где A , B , C – константы, τ – продолжительность испытания, ω – частота нагружения образца.

Морозостойкость зависит, как показано в табл. 5, от химического строения полимеров.

Таблица 5

Значения морозостойкости некоторых полимеров

Полимеры	Морозостойкость, т.е. пределы рабочих температур, °С	
	верхний	нижний
Полиэтилен низкой плотности	–120	–45
Полиэтилен высокой плотности	–150	–60
Полипропилен	–50	–5
Поливинилхлорид	–20	–10
Полистирол	–40	–

Для оценки морозостойкости полимеров образцы их в форме пластинок размером $25 \times 6 \times 6$ мм охлаждают в криостате, на каждом уровне температуры его изгибают или сжимают часть образцов из группы. После деформирования образца подсчитывают количество разрушенных образцов. При этом определяющей морозостойкостью считается та температура, при которой половина испытываемых образцов деформируется.

5.6. Жаростойкость полимеров

Жаростойкость полимеров определяют по ГОСТ 10456-80. При этом образец полимерного материала приводят в соприкосновение с силитовым стержнем, нагретым до 950 °С на 3 минуты. Таким образом, *жаростойкость* полимера – это способность его выдерживать без возгорания и обугливания воздействие высокой температуры источника тепла. Тепловое сопротивление (R) характеризует теплоинерционность слоя (h) конкретного полимера. Эту величину определяют по формуле:

$$R = h/\lambda, [(m^2 \cdot K)/кг],$$

где λ – коэффициент теплопроводности.

Эта величина позволяет оценивать тепловое поведение полимерного изделия с толщиной стенок.

5.7. Термостойкость полимеров

Термостойкость полимера – это способность его сохранять неизменным свое химическое строение при повышении температуры. Такие поли-

меры сохраняют физические свойства, которые начинают заметно изменяться при температурах выше $300 \div 320$ °С. К числу таких полимеров относятся следующие: политетрафторэтилен, полифенильные гетероцепные и гетероциклические полимеры (полиарилаты, полиамиды) и многие элементарноорганические полимеры. При нагревании полимера могут осуществляться два процесса: их деструкция и структурирование. Причем оба эти процесса протекают одновременно. Поэтому изменение химического строения полимеров при нагревании напрямую связано с названными процессами.

В прикладной физике полимеров используют следующие методы определения термостойкости полимеров. Это – *термогравиметрия* и *дифференциальный термический анализ*. В частности, в методе термогравиметрии непрерывно фиксируют изменение массы нагреваемого полимера. На рис. 19 показана типичная кривая потери массы в координатах $\Delta g/g - T$.

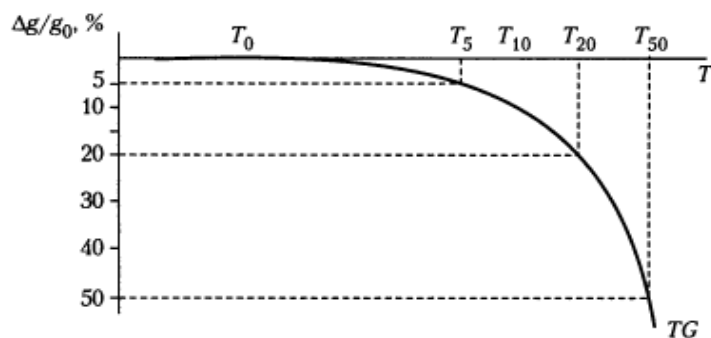


Рис. 19. Кривая изменения массы полимера g в зависимости от температуры испытания образца

В рассматриваемом методе количественной характеристикой термостойкости полимеров является температура T_0 , при которой начинается интенсивная потеря массы образца полимера, или температура, при которой потеря массы составляет определенную долю от исходной массы образца, например, 0,5, а температура будет обозначаться $T_{0,5}$.

Влияние химического строения полимеров на T_0 и $T_{0,5}$ приведены ниже.

Полимеры	T_0 , °С	$T_{0,5}$, °С
Поливинилхлорид	170	270
Полипропилен	300	380
Полистирол	310	365
Полиэтилен	320	405

Считается, что при использовании метода дифференциально-термического анализа (ДТА), возможно более точное определение температуры начала интенсивных химических превращений макромолекул полимера. На рис. 20 представлена кривая ДТА гипотетического полимера.

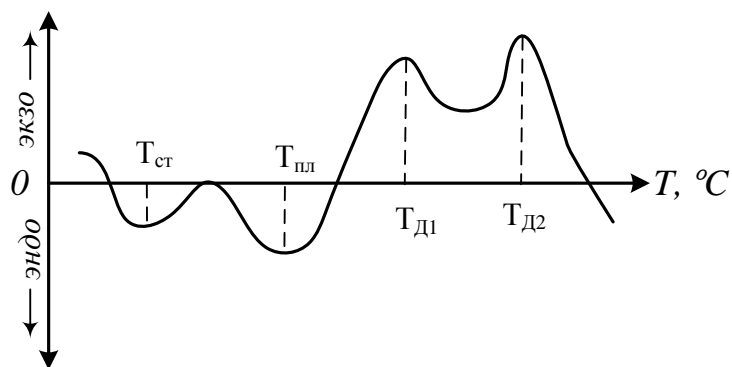


Рис. 20. Кривая ДТА гипотетического полимера

Из рис. 20 видно, что процессы нагревания полимера характеризуются эндо- и экзоэффектами. При этом эндоэффекты ответственны за физические процессы, связанные с поглощением энергии. Это процессы стеклования, плавления и др. В тоже время экзоэффекты свидетельствуют о выделении энергии, сопровождающей химические реакции отверждения, окисления, деструкции макромолекул.

По кривой ДТА (рис. 20) можно установить наличие в полимере аморфной фазы, переходящей из стеклообразного состояния в высокоэластическое состояние при температуре $T_{ст}$. При определенной температуре полимер плавится, после чего в нем развиваются активные процессы окисления, деструкции, сопровождающиеся выделением тепла.

Указанные методы позволяют устанавливать предельные температуры переработки полимеров в изделия из расплава, а также производить оценку термостабильности расплава полимера, когда в нем не происходят химические изменения. Это задачи научных и прикладных исследований.

И, наконец, следует сказать несколько фраз о горючести полимеров. Горючесть полимеров – это способность его поддерживать горение после удаления источника воспламенения.

Таким образом, теплофизические свойства характеризуются набором показателей, которые нужно знать специалистам при переработке полимеров, для изготовления изделий из полимеров, работающих в контакте с тепловым полем. Высокую чувствительность теплофизических свойств к структурным изменениям используют для определения структуры полимера, температур фазовых переходов и др.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие теплоемкости различают в прикладной физике полимеров?
2. Как теоретически определить теплоемкость полимера?
3. Определение теплоемкости и ее размерность в СИ?
4. Как влияет температура на теплоемкость полимера?
5. Опишите сущность метода определения теплоемкости полимера по методу Д. Ван Кревелена.
6. Дайте характеристику физической сущности теплопроводности полимера.
7. Какие факторы влияют на теплопроводность полимеров?
8. В чем заключается сущность фононной модели?
9. Какие факторы влияют на теплопроводность полимеров, и в какой степени?
10. Что понимают под теплостойкостью?
11. Дайте краткая характеристика морозостойкости и жаростойкости полимеров.
12. Проанализируйте кривой дифференциально-термического анализа.
13. Перечислите методы определения теплостойкости полимеров.

Глава 6. Реологические свойства полимеров.

6.1. Общие положения

Как известно, реологические свойства определяют поведение полимеров при их деформировании в твердом или жидком агрегатном состоянии. Они во многих случаях имеют первостепенное значение при выборе метода переработки полимеров, расчета технологических и конструктивных параметров машин, а также оптимизацию и интенсификацию различных процессов формования изделий. К реологическим свойствам относят следующие характеристики полимеров:

- вязкостные,
- высокоэластические,
- релаксационные.

Так, вязкостные свойства определяют механизмы и процессы вязкого течения, т. е. развития необратимых (пластических) деформаций и саму возможность придания полимеру требуемой формы. Высокоэластические свойства характеризуют способность полимера развивать и накапливать при течении обратимые (высокоэластические деформации). Релаксационные свойства определяют процессы релаксации касательных и нормальных напряжений, высокоэластические деформации, ориентации макромолекул и т. п.

Как правило, эти реологические свойства проявляются комплексно, при различных типах деформирования, имеющих место в процессах переработки, а также при растяжении полимеров в твердом и жидком состоянии.

О вязкостных свойствах промышленных полимеров судят по показателю текучести расплава (ПТР).

Реологические свойства полимеров определяются их химическим строением, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением (ММР), но в значительной степени зависят также от температуры, напряжения, скорости деформирования и давления. Перечисленные факторы являются причиной того, что для описания зависимости между напряжением σ и скоростью используют степенное уравнение:

$$\sigma_{сдв} = \eta \dot{\gamma}^n,$$

где n – показатель отклонения вязкостных свойств расплава полимера от свойств идеальной жидкости. Как правило, $n < 1$. $\Delta n = 1 - n$ служит показателем отличия поведения расплава от ньютоновской жидкости.

6.2. Вязкостные свойства

В реологии полимеров вязкость расплавов полимеров называют эффективной. Она определяется по формуле:

$$\eta_{эф} = \frac{\sigma_{сдв}}{\dot{\gamma}}, \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Вязкость зависит от молекулярной массы полимера, ММР, температуры, давления. На рис. 21 представлена зависимость вязкости полимера от перечисленных факторов.

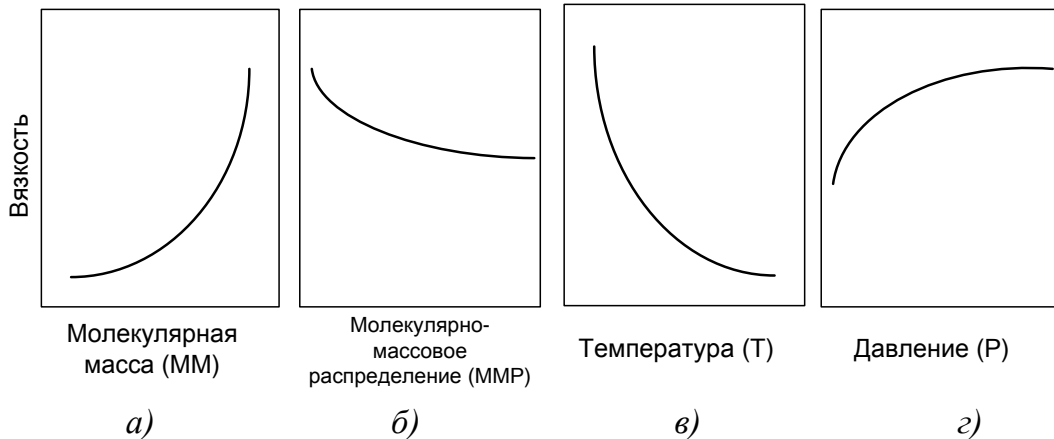


Рис. 21. Зависимость вязкости η расплавов полимеров от некоторых их свойств (ММ (а), ММР (б)) и внешних условий (Т (v), Р (z))

В настоящее время доказано, что неньютоновское течение полимеров оказывается следствием их полидисперсности. До некоторого предела, определяемого критическими скоростями деформации и напряжениями, при которых полимер отрывается от стенок формующего канала (расплав «срывается»), а монодисперсный полимер ведет себя как ньютоновская жидкость, характеризуемая значением наибольшей ньютоновской вязкости.

Вязкость расплавов олигомеров ($ММ < 1000$) практически не отличается от ньютоновской жидкости и несколько возрастает по мере приближения к молекулярной массе 5000.

Как видно из рис. 21 (а) степенной характер кривой описывается следующим уравнением:

$$\eta = k_1 \times (ММ)^n,$$

где k_1 – константа. В зависимости от свойств полимера изменяется от $1,07 \times 10^{-11}$ до $2,4 \times 10^{-16}$, n – константа, равная 3,5 для большинства полимеров.

Степенной характер зависимости $\eta = f(ММ)$ проявляется в том, что при $ММ > 10^6$ вязкость расплава настолько возрастает, что переработка такого полимера существенно усложняется. Экспериментальные данные по-

казали, что с весьма хорошей точностью зависимость $\eta = f(MM)$ для линейных монодисперсных полимеров выражается уравнением:

$$\eta = (MM)^{3,5}$$

Из рис. 21 (б) видно, что с расширением полидисперности вязкость расплава полимера несколько уменьшается, что объясняется влиянием маловязкой низкомолекулярной фракцией.

Зависимость вязкости от температуры (рис. 21 (в)) показывает, что чем выше температура расплава полимера, тем меньше его вязкость. Зависимость η от температуры можно представить в форме другого уравнения:

$$\eta = A \times \exp \frac{U}{RT},$$

где A – константа; U – энергия активации перехода к вязкому течению; R – газовая постоянная ($R=8,3$ кДж/моль); T – температура, °К.

Ниже приведены значения энергии вязкого течения для ряда полимеров (кДж/моль):

ПЭНП	34—35
ПЭВП	52—59
ПП	73—86
ПК	101—105
ПС	118—120
ПВХ	126,3
ПФА	185—200

Учитывая, что энергия химической связи С–С составляет 324,4 кДж/моль, то все полимеры могут перерабатываться без разрушения основной химической связи в макромолекуле.

Повышение давления (рис. 21 (г)) приводит к некоторому увеличению вязкости расплава полимера.

В случае введения в полимер дисперсных наполнителей вязкость (η_c) увеличивается в соответствии с уравнением:

$$\eta_c = \eta_0 \times (1 + 2,5 \times C),$$

где C – объемное содержание дисперсного наполнителя.

6.3. Высокоэластичность расплавов полимеров

Высокоэластичность является специфическим свойством полимерных расплавов. Появление высокоэластической деформации обусловлено следующими обстоятельствами. Так, при течении расплава полимера отдельные сегменты макромолекул оказываются расположенными квазиперпендикулярными или под углом к вектору скорости деформации. При этом фрагменты таких макромолекул благодаря градиенту скорости сдвига пе-

ремещаются с разными скоростями, вследствие чего изменяются конформации макромолекул и появляется высокоэластическая деформация (ВЭД). Интенсивность проявления ВЭД зависит от молекулярной массы, ММР, молекулярной структуры полимера (линейная, разветвленная) и молекулярного взаимодействия. Развиваясь во времени, ВЭД является причиной таких наблюдаемых явлений, как разбухание струи расплава полимера, выходящего из формирующего канала перерабатывающей машины, искажение струи экструдата и т. д.

На рис. 22 представлены зависимости ВЭД от времени τ (а), молекулярной массы (б) и модуля высокоэластичности E_3 от ММР (в).



Рис. 22. Зависимость ВЭД ($\dot{\gamma}_3$) от времени (а), молекулярной массы (б) и модуля высокоэластичности от ММР (в)

Как видно из рис. 22 (а), на участке I величина ВЭД возрастает от нуля до некоторой величины, после этого $\dot{\gamma}_3$ остается постоянной, что свидетельствует об установлении режима движения расплава полимера.

Значения $\dot{\gamma}_3$ монотонно увеличивается с ростом молекулярной массы. Обращает на себя внимание тот факт, что прямая (рис. 22, б) не берет начало из нуля. Кратко это можно объяснить следующим образом. Низкомолекулярные продукты – олигомеры, молекулярная масса которых меньше сегмента Куна, и они не проявляют высокоэластических свойств. Поэтому на рис. 22 кривая берет свое начало из некоторой критической величины молекулярной массы.

Модуль высокоэластичности E_3 характеризует сопротивление расплава мгновенному развитию упругой деформации. При низких значениях скоростей сдвига он сохраняет практически постоянное значение. Однако при более высоких скоростях сдвига модуль E_3 возрастает, но не линейно, а значит не пропорционально.

Практический интерес представляет зависимость $\lg E_3$ от ММР (рис. 22, в). Здесь наблюдается почти линейная зависимость, т.к. чем шире ММР, тем больше в молекулярном спектре полимера олигомеров, тем со-

ответственно энергетически облегчены конформационные перестроения и тем меньше будет значение модуля высокоэластичности.

6.4. Релаксация расплава полимеров

Релаксация – это процесс структурной перестройки макромолекул при переходе от одного равновесного состояния в другое под действием внешних условий. В этом смысле ВЭД, развиваемая в расплаве полимера при течении, связана с перестройкой структуры образца полимера в ходе процесса, который является релаксационным. Любой релаксационный процесс характеризуется временем релаксации τ , необходимым для перестройки сегментов, звеньев цепи, макромолекул и т.п. Каждому из них соответствует свое время релаксации и поэтому для полимера в целом характерен спектр времен релаксации. Тем не менее обычно пользуются усредненным временем релаксации, принимаемое за то время, в течении которого какое-либо свойство полимера уменьшилось в определенное число раз.

Время релаксации τ зависит и от коэффициента конформации разветвления.

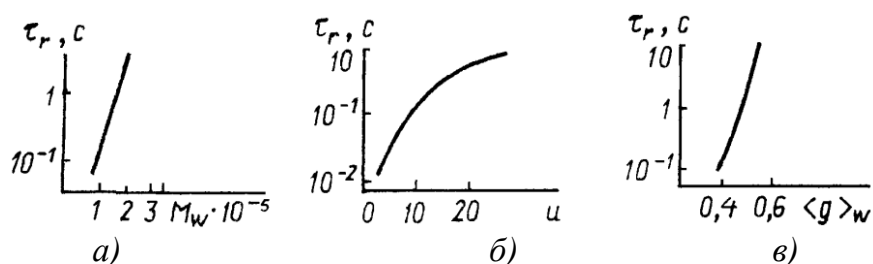


Рис. 23. Зависимость времени релаксации от молекулярной массы (а), от полидисперности (б) и разветвлений макромолекул (в)

Приведенные рисунки свидетельствуют о том, что реологические, в данном случае релаксационные, свойства полимеров зависят от фундаментальных характеристик. Так, время релаксации зависит от молекулярной массы полимера, чем она выше, тем больше время релаксации. Существенная большая молекулярная масса полимера приводит к увеличению τ , т. к. на перемешивание сегментов и других элементов цепи полимеров требуется больше времени, чем для полимеров с низкой молекулярной массой, и, следовательно, скорость развития ВЭД будет меньше.

Ширина ММР также влияет на значение q , что видно из рис. 23, б. Влияние коэффициента конформации q показано на рис. 23, в. Оно такое же, как и влияние вязкости расплава полимера, с увеличением разветвленности макромолекул, τ возрастает до определенного значения.

Таким образом, реологические свойства полимеров зависят от его фундаментальных характеристик. Например, хорошо известно, что вязкостные свойства полимеров определяются их химическим строением, молекулярной массой и ММР, в то время как высокоэластические свойства в большей степени определяются ММР и разветвленностью макромолекул. Показано, что характерное время релаксации линейного полимера зависит от молекулярной массы в той же степени, что и наибольшая ньютоновская вязкость.

Существенное влияние на реологические свойства полимеров оказывают и технологические параметры переработки полимеров. Так, влияние температуры определяется в первую очередь гибкостью макромолекул и межмолекулярным взаимодействием. Например, гибкоцепные линейные полимеры полиэтилена высокой плотности имеют низкий коэффициент вязкости ($E_\tau = 25 \div 29$ кДж/моль). Разветвленность макромолекул того же полимера приводит к возрастанию значения E_τ вдвое ($42 \div 50$ кДж/моль).

Контрольные вопросы и задания

1. Что определяют реологические свойства полимеров?
2. Какие параметры характеризуют реологические свойства полимеров?
3. Что характеризуют вязкостные свойства полимеров?
4. От каких факторов зависит вязкость полимеров?
5. Чем обусловлено появление высокоэластичности в полимерных расплавах?
6. Опишите физический смысл релаксации полимеров.
7. От каких факторов зависит время релаксации?
8. По какому показателю судят о вязкостных свойствах полимера?

Глава 7. Фоточувствительные свойства полимеров.

7.1. Определение фотопроводимости

В научном понимании фотопроводимость – это изменение электропроводности конденсированных сред при поглощении света. Для того чтобы понять, в чем именно проявляется это действие света, напомним, что все тела по своим электрическим свойствам делятся на две категории проводники и диэлектрики.

Так, *проводники* характеризуются возможностью свободного перемещения по объему тела заряженных частиц (электронов или ионов), что обуславливает их сравнительно низкое удельное сопротивление прохождению электрического тока под воздействием электрического поля. *Диэлектрики*, наоборот – почти не имеют свободных электронов, ввиду чего перемещение электричества по всему объему тела под действием сил поля практически невозможно.

Однако имеется еще одна группа тел, называемых *полупроводниками*. В полупроводниках, также как и в диэлектриках, почти отсутствуют свободные электроны, но они могут появиться под действием внешних факторов, а именно: тепла, сильного электрического поля и т.п. При этом удельное сопротивление уменьшается во много раз, и полупроводник становится способным проводить электрический ток. Так, возбуждение под действием света электронов и их переход в свободную зону проводимости имеет своим следствием то, что полупроводники получают некоторую добавочную электропроводность, называемую фотопроводимостью.

При исследовании фотопроводимости полимеров изучают зависимость фототока от длины волны возбуждающего его света (спектральное распределение), интенсивность света (люксамперная характеристика) и напряжение (вольтамперная характеристика). Фоточувствительность обычно характеризуют отношением фототока к темновому току (кратностью) или отношением энергии или интенсивности света к площади, необходимой для достижения фиксированного значения фототока и выражающегося обычно в Дж/см² или Вт/см².

Первичный акт любого фотоэлектрического процесса – поглощение света, энергия которого приводит к появлению возбужденных состояний в конденсированной среде и образованию носителей заряда.

Основную информацию о фотоэлектрических свойствах полимеров получают с помощью двух методов:

- измерения времен пролета носителей,
- электрографического (метода разряда).

При этом основными параметрами, характеризующими фотопроводимость, являются следующие:

- квантовый выход генерации носителей;
- знак носителей;
- подвижность;
- чувствительность;
- величина поверхностной объемной проводимости.

7.2. Метод измерения времен пролета

На рис. 24 приведена схема метода.

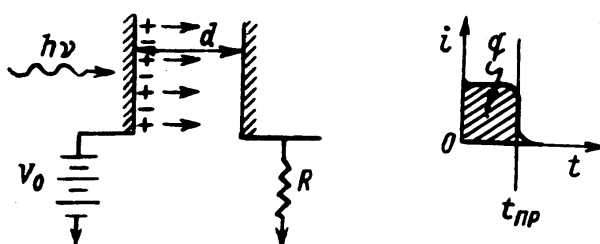


Рис. 24. Схема измерения времен пролета

В этом методе образец полимера помещают между двумя электродами, к которым прикладывают напряжением V_0 . У одного из электродов осуществляется инжекция пакета свободных носителей, с помощью импульса сильно поглощаемого света или электрического импульса. Пакет дрейфует в приложенном постоянном поле до противоположного образца, при достижении которого фиксируется время транзита (пролета) $t_{пр}$.

В момент времени $t_{пр} = d / \mu \times E$ ток падает до нуля, когда носители достигают противоположного электрода. Здесь μ – подвижность, E – напряженность поля, d – толщина образца.

7.3. Электрографический метод

Электрографический процесс основан на использовании фотоэлектрического действия света. Сам процесс освобождения электронов внутри тела под действием света носит название внутреннего фотоэффекта. Рассмотрим более подробно схему электрографического процесса, представленную на рис. 25.

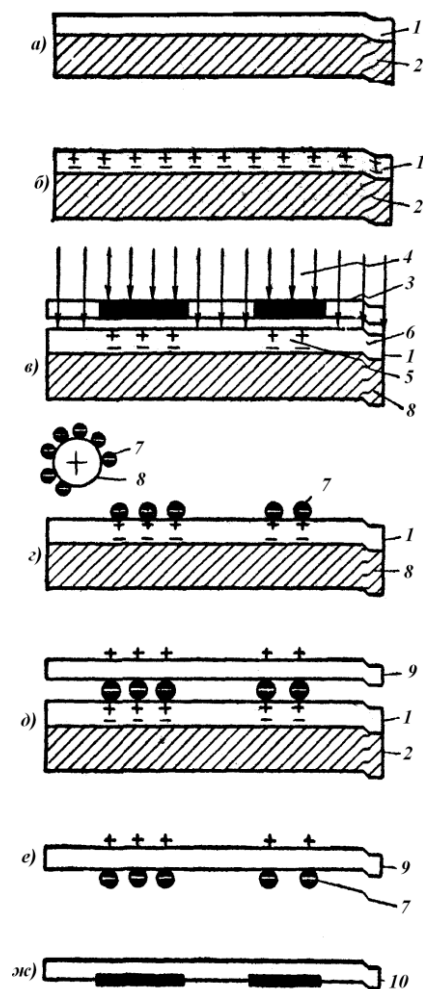


Рис. 25. Схема электрофотографического процесса:
 а – электрофотографическая пластина; б – электризация фотослоя;
 в – экспонирование; г – проявление; д – перенос; е и ж – закрепление

На первой технологической стадии электрофотографии наносят на металлическую пластинку 2 слой фотополупроводника 1 в виде пленки (рис. 25, а и б). В темноте этот слой обладает изолирующим свойством. Если сообщить ему некоторый электрический потенциал, т. е. наэлектризовать его, заряды останутся на поверхности пленки. Существует много различных методов электризации, которые рассматриваться подробно в данном пособии не будут.

Следующей стадией электрофотографического процесса является экспонирование заряженного слоя. На рис. 25, в показан диапозитив 3, который помещен непосредственно на полупроводниковый слой.

Под воздействием световых лучей 4 в слое формируется скрытое электростатическое изображение. Оно состоит из участков 5, сохранивших поляризацию, и участков 6, потерявших ее. Первые находятся под темными, а вторые – под прозрачными участками диапозитива. Так происходит,

если на слой проецируется штриховое изображение. При проецировании полутонного изображения величина оставшегося на отдельных участках потенциала пропорциональна плотности соответствующих участков позитива.

Третьей стадией электрографического процесса является проявление скрытого электростатического изображения (рис. 25, е). Эту операцию осуществляют, осаждая на слой мельчайшие частицы красителя 7, несущие заряд, противоположный по знаку заряду изображения. Частицы эти могут быть перенесены к слою на более крупных зернах 8.

Наконец, последней стадией электрографического процесса является закрепление. Изображение, состоящее из частиц красителя, может быть закреплено непосредственно на фотополупроводниковом слое, но может быть перенесено и на какую-нибудь другую поверхность, например, на бумажный лист 9 (рис. 25, д–е). Иногда необходимость в закреплении отпадает.

Проявленное и закрепленное изображение представляет собой готовый электрографический отпечаток 10, который можно рассматривать и использовать принципиально так же, как обычную фотографию.

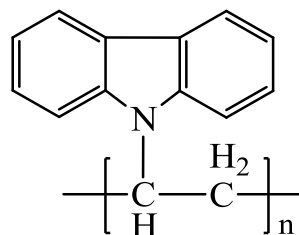
7.4 Фоточувствительные полимеры

Среди фоточувствительных полимеров известны следующие:

- полимеры с насыщенными связями и в основной цепи, имеющие боковые хромофорные группы с развитым π -сопряжением;
- донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда (КПЗ), образующиеся при введении соответствующих допантов в полимеры;
- сенсibilизированные красителями полимеры и их комплексы;
- полимеры с насыщенными связями, не имеющие боковых групп с развитым сопряжением.

Поглощение света в перечисленных группах веществ обычно связано с возбуждением соответствующих хромофорных групп и передачи энергии или переносом заряда на невозбужденные светом участки молекул.

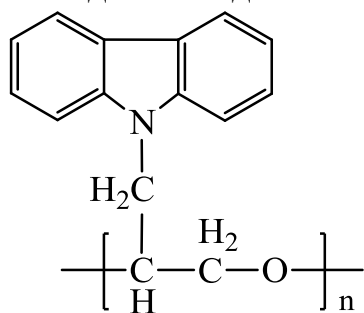
Наиболее изученными из перечисленных полимеров являются поли-9-винилкарбазол (ПВК) и его аналоги. При этом достаточно хорошо изучены КПЗ этих полимеров с тринитрофлуореноном (ТФН) и др. Поли-9-винилкарбазол состоит из макромолекул с насыщенными углерод-углеродными связями, в которых к каждому второму атому углерода присоединены боковые карбазольные группы.



Насыщенность С–С – связей разрешает любую ориентацию вокруг них боковыми карбазольными группами. В пределах одной цепи среднее расстояние между хромофорными группами составляет 0,4 нм и между группами разных цепей примерно 0,9 нм. Перенос заряда в значительной степени должен определяться стерическим фактором. Объемность карбазольных групп затрудняет их вращение вокруг основной цепи.

Показано, что повышение степени кристалличности приводит к существенному облегчению заряда. Это связывают с большей равномерностью расстояний между хромофорными группами и увеличением степени их перекрывания.

Из аналогов ПВК фотоэлектрические свойства подробно изучены у полимеров эпоксидных соединений карбазола.



Поли-9-эпоксипропилкарбазол

Эти полимеры имеют лучшие физико-механические свойства по сравнению с ПВК, образуют КПЗ, их фоточувствительность достаточно легко сенсibilизируется красителями. Наиболее детально исследованы свойства поли-9-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК). В основной цепи полимера появляется простая эфирная связь, а карбазольные ядра боковых групп соединяются с основной цепью через метиленовую группу. Такое строение способствует увеличению гибкости макромолекул этого полимера. Наибольшей фоточувствительностью обладают КПЗ с 2,4,7-тринитрофлуореноном.

Более подробную информацию о фоточувствительных свойствах полимеров на основе карбазола можно найти в монографии [6].

Таким образом, к настоящему времени ПВК и ПЭПК, сенсibilизированные красителями, прочно заняли свое применение, связанное с несеребряной фотографией, электрофотографией, микрофильмированием, голографией. Именно требования этих областей применения в значительной

степени стимулирует поиск и исследование новых фоточувствительных полимеров, включая и полимеры на основе карбазола.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое фотопроводимость?
2. Перечислите методы исследования фотопроводимости полимеров.
3. Объясните сущность электрографического процесса получения изображений на полимерной пленке.
4. Какие полимеры обладают фоточувствительными свойствами?

Глава 8. Электрические свойства полимеров.

Поведение полимерных материалов в электрическом поле оценивается следующими свойствами:

- удельная электрическая проводимость,
- диэлектрическая проницаемость,
- диэлектрические потери,
- электрическая прочность.

Рассмотрим перечисленные характеристики электрических свойств полимеров в указанной последовательности.

8.1. Электрическая проводимость полимера

Электрической проводимостью полимера называется способность его пропускать электрический ток при приложении к нему напряжения. Эта проводимость описывается тремя механизмами:

- электронным;
- ионным;
- биполярным.

В большинстве случаев электропроводность диэлектриков носит ионный характер. Так, присутствие ионов в полимерах обусловлено электролитической диссоциацией ионогенных участков макромолекул, а также холодной эмиссией ионов в полимер из электродов. Источником ионов, химически не связанных с макромолекулой, являются низкомолекулярные примеси.

В полях высокой напряженности (более 10 кВ) возможен вклад и электронной проводимости вследствие инжекции электронов вблизи электродов. Такая проводимость характерна для полимеров, содержащих сопряженные двойные связи. Кроме того, электронная проводимость в полимерных материалах осуществляется также электронными проводимостями электропроводящих ингредиентов, специально вводимых в полимерный материал (например, порошок никеля серебра и других металлов), а также под воздействием тепла, сильного электрического поля может происходить ионизация даже макромолекул.

Электрическая проводимость характеризуется удельной объемной проводимостью (γ) куба размером $1 \times 1 \times 1$ м:

$$\gamma = \frac{I}{S \times E},$$

где I – сила тока, А; E – напряженность тока, В/м; S – площадь поперечного сечения, м.

В большинстве случаев электропроводность полимерных материалов оценивают величиной обратной проводимости по физическому смыслу, т.е. удельным *объемным сопротивлением* (ρ_v). Это сопротивление между электродами, приложенными к противоположным граням единичного куба с размерами сторон 1 м, удельное объемное сопротивление имеет размерность Ом×м. Для большинства полимеров оно равно от 10^{-3} до 10^8 Ом×м.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление (ρ_s) – это сопротивление между противоположными сторонами единичного квадрата со сторонами 1 м на поверхности полимерного образца, размерность удельного поверхностного электрического сопротивления Ом. Значения ρ_s от 10 до 10^6 Ом.

На рис. 26 показана схема измерения ρ_s и ρ_v образцов полимера.

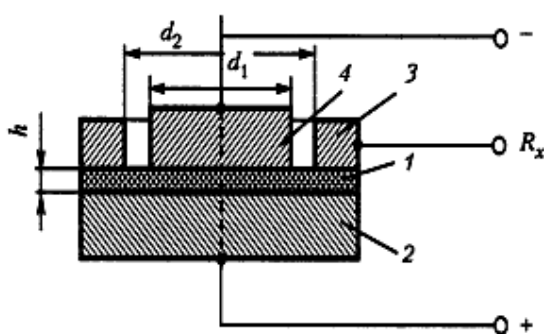


Рис. 26. Схема измерения ρ_s и ρ_v

1 – образец полимера, 2, 3, 4 – нижний, охранный и верхний электроды

Измерения ρ_s и ρ_v проводят методом измерения токов, проходящих через образец (ρ_v) или по поверхности образца (ρ_s) при приложении к нему постоянного по напряжению электрического тока. Измерительная ячейка состоит из трех электродов, которые присоединяются к измерительному прибору в зависимости от вида измерения. Например, для определения ρ_v схему собирают по рис. 26, а для измерения ρ_s – нижний измерительный электрод 2 подключают к клемме «минус», а охранный электрод 3 подключают к клемме «плюс». В этом случае поверхностное сопротивление измеряется по падению напряжения тока, проходящего по кольцевой поверхности образца полимера.

Электрическая проводимость существенно зависит от таких факторов, как:

- напряженность электрического поля;
- температура;
- полярность полимера;
- состав полимерной композиции.

Например, с повышением температуры увеличивается и электрическая проводимость.

При кристаллизации неполярных полимеров происходит снижение проводимости тем больше, чем выше степень кристаллизации.

Повышение полярности полимера приводит к росту вклада в общую проводимость электронной составляющей и увеличению суммарной проводимости.

Ниже приведены электропроводности ряда полимеров при 293 К:

	$\rho_v, \text{ Ом}\times\text{м}$	$\rho_s, \text{ Ом}$
Поливинилхлорид	$10^{-12} \div 10^{-14}$	$10^{-12} \div 10^{-13}$
Полиэтилен	$10^{-14} \div 10^{-15}$	$10^{-16} \div 10^{-17}$
Полистирол	$10^{-14} \div 10^{-16}$	$10^{-16} \div 10^{-17}$

Кроме перечисленных факторов электрическая проводимость существенно зависит от состава полимерной композиции, например, от наличия в полимере носителей и пластификаторов. Например, наполнение полимеров электропроводящими наполнителями (графит, технический углерод, металлы) повышает электрическую проводимость диэлектриков. Пластификаторы уменьшают вероятность контакта наполнитель – наполнитель и тем самым снижают электрическую проводимость наполненных полимеров.

Показано, что полимеры, состоящие из длинных цепей с полностью сопряженными двойными связями, могут обладать почти такими же свойствами (электропроводностью) как металлы.

8.2. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери

Под действием электрического поля наступает *поляризация* диэлектрика. Количественно поляризацию диэлектрика характеризуют вектором, равным электрическому моменту единицы объема полимера. Величина поляризации (P) равна сумме двух составляющих: *деформационной* и *ориентационной* поляризации.

Вследствие возникновения поляризации заряженных частиц происходит увеличение напряженности электрического поля, действующего на атомы или молекулы на величину, пропорциональную поляризации. Поэтому емкость конденсатора (C) между обкладками которого помещен диэлектрик, выше емкости того же конденсатора, у которого между обкладками находится вакуум (C_0). Тогда отношение C/C_0 называется диэлектрической проницаемостью (ϵ). Для измерения диэлектрической проницаемости используют метод добротности. Под добротностью понимают отношение энергии, запасенной в колебательной системе, к энергии, теряемой системой вследствие ее рассеяния за один период колебаний. Величину добротности определяют прибором Q – метр. На рис. 27 представлена схема

для оценки диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$).

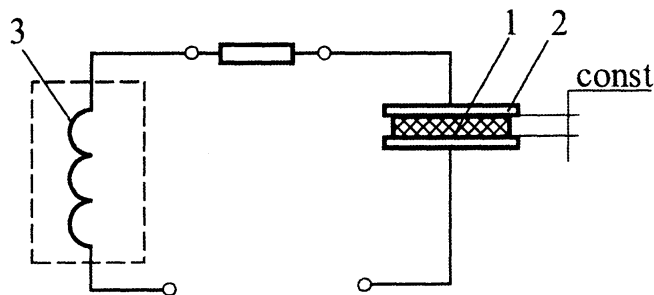


Рис. 27. Измерительная схема для оценки ϵ' и $\text{tg}\delta$
1 – диэлектрик, 2 – измерительная ячейка, 3 – катушка

Величина ϵ существенно зависит от температуры, что видно из рис. 28.

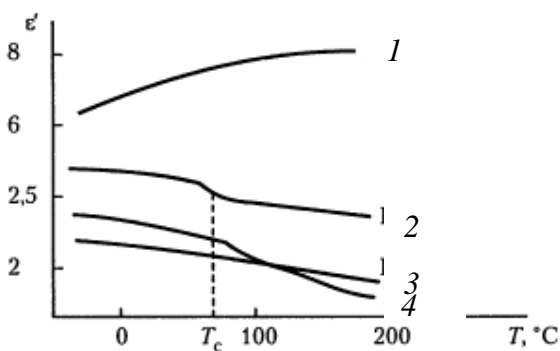


Рис. 28. Зависимость ϵ' от температуры
1 – полярный полимер; 2 – полистирол; 3 – полиэтилен высокой плотности;
4 – полипропилен

У кристаллического полипропилена и слабополярного полистирола значение ϵ' убывает (кривые 2 и 4) почти равномерно с повышением температуры. В то время как диэлектрическая проницаемость полярного полимера с увеличением температуры возрастает.

Зависимость величины диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля у всех полимеров понижается. Так, значение снижается с увеличением частоты электрического поля следующим образом (данные для метилметакрилата):

$$50 \text{ Гц} \quad \epsilon = 3,5 \quad 10 \text{ Гц} \quad \epsilon = 2,6.$$

При прохождении через диэлектрик электрического тока возникающая энергия рассеивается в нем, т. е. диссипирует. Эти потери учитываются величиной, называемой *диэлектрическими потерями*. Они численно равны количеству тепла, выделяющегося в единице объема диэлектрика при прохождении через него электрического тока. В идеальном диэлектрике, где часть энергии рассеивается, угол между вектором меньше 90° на

величину δ . Этот угол называют углом диэлектрических потерь. Однако на практике значение этих потерь оценивают тангенсом угла диэлектрических потерь. Он равен отношению

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'},$$

где ε'' – действительная и ε' мнимая диэлектрической проницаемости.

На рис. 29 показана схема определения ε'' и ε' .

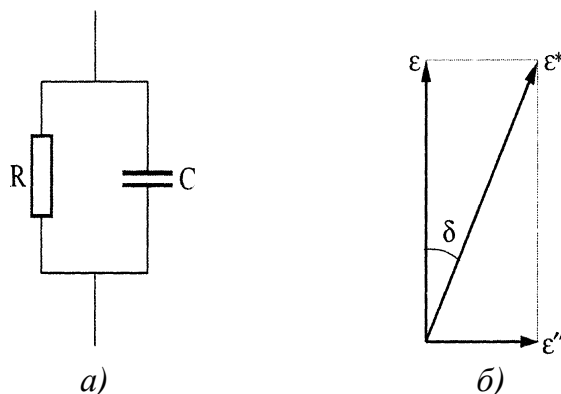


Рис. 29. Схема электрическая (а) и график зависимости ε' от ε'' (б)

Наличие конденсатора (C) вызывает отставание тока от напряжения, т. е. сдвиг фаз на величину угла δ . У идеального проводника $\delta = 0$.

Причиной рассеивания энергии является заторможенность ориентационной поляризации, поскольку при деформационной поляризации наведенные диполи возникают настолько быстро, насколько смещение проявляется при любых частотах электрического поля.

В физике диэлектриков различают два вида потерь – *дипольно-сегментальные* (ДС) и *дипольно-групповые* (ДГ).

Первые потери обусловлены колебательными движениями фрагментов макромолекул, а вторые – вызваны изменением ориентации полярных групп в макромолекуле.

Химическое строение полимеров, их физическая структура, агрегатные и фазовые состояния влияют на диэлектрические потери полимеров. На рис. 30 представлена зависимость ε' и $\operatorname{tg} \delta$ от частоты электрического поля (ω).

Как видно из рис. 30, возникающие диэлектрические потери носят различный характер в зависимости от крупности кинетических фрагментов макромолекул. Возникают дипольно-сегментальные потери (ДСП), обусловленные колебательными движениями фрагментов макроцепей и дипольно-групповые (ДГ) потери, вызванные ориентацией полярных групп.

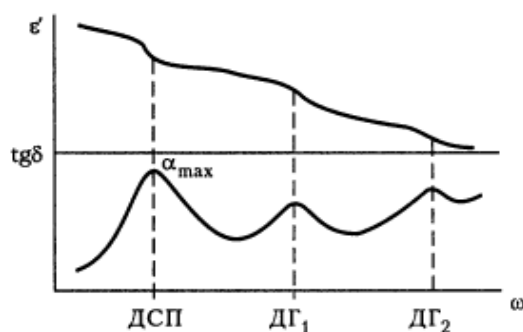


Рис. 30. Зависимость ϵ' и $\text{tg}\delta$ от частоты электрического поля (ω)

В таблице 6 приведены значения $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ некоторых полимеров.

В полярных полимерах потери намного больше и влияние ее на времена ДСП и ДГ релаксации.

Таблица 6

Значения $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ некоторых полимеров при определенных частотах.

Полимер	Частота, Гц	$\text{tg}\delta_{\text{max}}$
Полиэтилен	$10^2 \div 10^8$	2×10^{-4}
Полистирол	$10^2 \div 10^6$	$(1 \div 4) \times 10^{-4}$
Полибутадиен	10^3	9×10^{-4}
Поливинилхлорид	10^3	0,020

При этом, чем выше полярность полимера, тем меньше подвижность звеньев, больше время релаксации τ_p , и выше температура, при которой наблюдается максимум ДСП и ДГ релаксации. Если время релаксации возрастает и, следовательно, растут диэлектрические потери при увеличении полярных групп в макромолекулах. При этом максимум $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ сдвигается в область высоких температур.

Переход от синдио- к изотактическому полиметилметакрилату сопровождался сдвигом $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ДСП и ДГ потерь в сторону более низких температур и уменьшением доли ДГ потерь. У атактического полимера $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ДГ почти вдвое превышает $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ДСП потерь.

Установлено влияние на величины ϵ' и $\text{tg}\delta$ уровня надмолекулярной организации макромолекул. Так, кристаллизация полимера приводит к упорядочению системы, возрастанию межмолекулярных взаимодействий и уменьшению доли полимера, способного к релаксации. Если способ снижения ϵ'' с ростом степени кристаллизации больше скорости снижения ϵ' , то $\text{tg}\delta$ также уменьшается.

Введение пластификаторов в полимер, ухудшает диэлектрические свойства полимеров. Изменения ϵ и $\text{tg}\delta$ с температурой и их значений зависят от полярности пластификатора и его термодинамической совместимости с полимером. Например, при хорошей совместимости пластифика-

тора с полимером положение $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ смещается в сторону меньших температур с ростом содержания пластификатора.

8.3. Электрическая прочность полимеров

При определенном значении напряжения, подведенному к полимеру, последний теряет свои электроизоляционные свойства, в нем образуется проводящий электрический ток канал, т.е. наступает разрушение диэлектрика – его *пробой*. При этом выделяется большое количество энергии, полимер в области пробоя разогревается настолько, что он расплавляется или загорается.

Физический смысл прочности $E_{\text{пр}}$ заключается в сопротивлении диэлектрика и разрушению его в электрическом поле. Механизм разрушения полимеров в электрическом поле (механизм пробоя) различен для разных полимеров. Различают следующие виды пробоя:

- электронный, тепловой,
- пробой вследствие газовых разрядов,
- электрохимический и др.

Величина $E_{\text{пр}}$ связана с напряжением пробоя следующей зависимостью:

$$E_{\text{пр}} = \frac{U}{h},$$

где U – напряжение пробоя, В; h – толщина полимера.

На рис. 31 представлена зависимость электрической прочности $E_{\text{пр}}$ от температуры T .

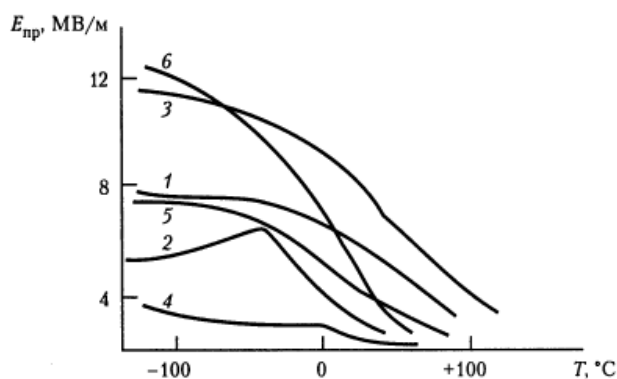


Рис. 31. Зависимость $E_{\text{пр}}$ от температуры T :

1 – полиметилметакрилат; 2 – поливиниловый спирт; 3 – полистирол;
4 – полиизобутилен; 5 – кремнийорганический каучук; 6 – полиэтилен

Следует иметь в виду, что введение наполнителей, пластификаторов и др. добавок в полимеры приводит к существенному уменьшению электрической прочности. Ниже приведены значения кратковременной электриче-

ской прочности (МВ/м) ряда полимеров при 298 К в переменном поле частотой 50 Гц.

	$E_{пр}$
Полиэтилен	28 ÷ 40
Полипропилен	150
Полистирол	20 ÷ 25
ПВХ	45 ÷ 55

Таким образом, диэлектрические потери зависят от структуры полимера, а эффективность теплоотвода определяется теплопроводностью полимеров и толщиной образца. Чем больше диэлектрические потери, хуже теплопроводность и больше толщина образца, тем при более низких значениях напряженности электрического поля произойдет пробой, тем ниже электрическая прочность. С повышением температуры электрическая прочность полимеров в переменном электрическом поле снижается.

Контрольные вопросы и задания

1. Какими параметрами оцениваются электрические свойства полимеров?
2. Опишите механизм электропроводности диэлектрика.
3. Как изменяются удельная и поверхностная электрические сопротивления?
4. От каких факторов зависит электрическая проводимость полимеров?
5. Охарактеризуйте физический смысл термина «диэлектрические потери».
6. Как влияет температура на диэлектрические потери?
7. Как влияет химическое строение полимеров на ϵ' и ϵ'' ?
8. В чем заключается физический смысл электрической прочности полимера?
9. Какие факторы влияют на электрическую прочность полимеров?

Глава 9. Внутреннее трение в полимерах

9.1. Общие положения

Внутренним трением принято называть способность твердого тела (в данном случае полимера) преобразовывать часть энергии механических колебаний в тепловую энергию. При этом причиной внутреннего трения является перестройка в полимере, происходящая под влиянием механических напряжений и протекающих с конечной скоростью. Преобразование механической энергии в тепловую специалисты объясняют следующим образом. Так, при деформации твердого тела с конечной скоростью в нем нарушается термодинамическое равновесие и возникает один или несколько релаксационных процессов, следствием которых является отставание деформации от напряжения, в результате чего часть механической энергии рассеивается необратимо. Это явление получило название внутреннего трения.

Для релаксационного внутреннего трения характерна зависимость от частоты ω , температуры T и независимость от амплитуды колебаний ε ". Величина

$$\varepsilon'' = c \times \sigma,$$

где c – константа материала, отражающая его податливость ($1/E$).

В исследованиях внутреннего трения в качестве его меры принимается коэффициент поглощения Ψ , равный:

$$\Psi = \frac{\Delta W}{W} = 2 \times \ln \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_{n+1}} = 2 \times \delta,$$

где ΔW – потеря энергии за цикл; W – полная энергия, подведенная к образцу полимера, ε_n и ε_{n+1} – деформация n -ого и $n + 1$ -ого колебаний, δ – логарифмический декремент затухания:

$$\delta = \ln \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_{n+1}}.$$

Таким образом, $\Psi = 2 \times \delta$.

На рис. 32 представлена диаграмма затухания гармонических колебаний.

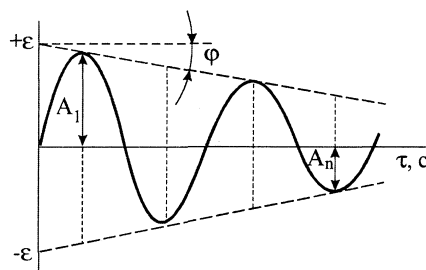


Рис. 32. Диаграмма затухающих гармонических колебаний

Угол φ также является мерой потери энергии. Поскольку его значение невелико, то принимают в расчетах $\operatorname{tg}\varphi \approx \varphi$. В этом случае потери энергии в полимерном материале определяется соотношением вида:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \times \operatorname{tg}\varphi = \Theta,$$

где Θ – параметр внутреннего трения [Вт].

Между Θ и δ существует соотношение

$$\Theta = \frac{\Delta W}{W} \approx \operatorname{tg}\varphi = \frac{\varphi}{2\pi} = \frac{\delta}{\pi}.$$

9.2. Методы измерений внутреннего трения в полимерах

Методы определения внутреннего трения в полимерах стандартизованы. Так, согласно ГОСТ 20812-83, измерения внутреннего трения производят на торсионных маятниках прямого (рис. 33, а) и обратного (рис. 33, б) действия.

В обоих случаях торсионом служит сам полимерный материал, в виде стержня с круглым сечением (диаметр $3 \div 4$ мм и длина $50 \div 60$ мм).

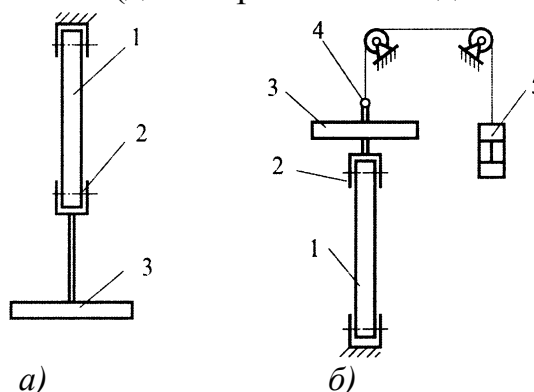


Рис. 33. Схема прямого (а) и обратного (б) крутильных маятников:
1 – образец; 2 – держатель; 3 – инерционный узел; 4 – шарнир; 5 – груз

Образец полимера 1 располагается в термокамере, позволяющей изменять температуру со стандартизованной скоростью. Инерционный узел оформляется в виде коромысла, который служит для создания исходного закручивающего момента. Узел закручивания образца полимера составляет $2 \div 3$ угловых градуса. При этом для закручивания образца используют электромагнитное устройство.

Регистрацию колебаний можно производить визуально, с использованием шлейфного осциллографа или специального микропроцессорного устройства.

9.3. Терморелаксационные кривые полимеров (ТРК)

На рис. 34 представлена ТРК гипотетического полимера.

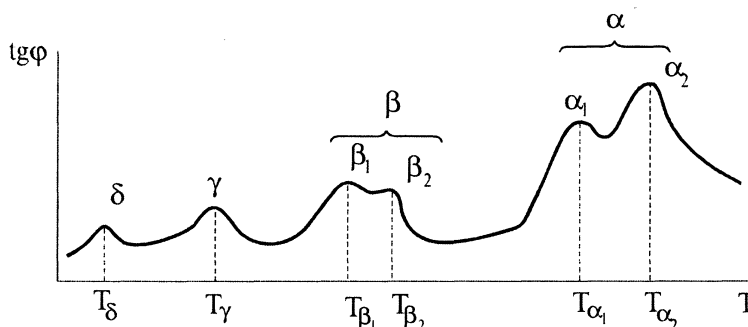
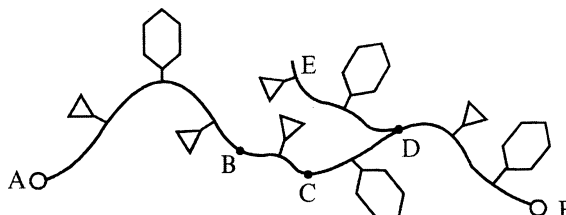


Рис. 34. Терморелаксационная кривая гипотетического полимера


Как видно из рис. 34 кривая имеет сложный вид. Это объясняется следующими обстоятельствами. Известно, что макромолекулы полимеров структурно представляют собой набор определенных кинетических фрагментов, которые в зависимости от химического строения и физической организации могут в большей или в меньшей мере отличаться один от другого. При этом мелкие кинетические группы могут объединяться в более сложные, более массивные фрагменты с иной частотой колебательных движений. Например, макромолекула вида



имеет по главной цепи размера А – F и состоит из трех отличающихся по массе сегментов АВ, ВС и CD и ответвления от главной цепи DE. По химическому строению у главной цепи и у ответвления имеются боковые группы, отличающиеся массой и строением, и условно изображены треугольниками и шестиугольниками. Условно гипотетически можно представить, что это, например, группы CH_3 и C_6H_5 . Соответственно, каждый из выделенных фрагментов цепи характеризуется своим значением энергии активации колебательного движения. В условиях, когда частота внешнего колебательного воздействия постоянна, а температура полимера увеличивается, под ее влиянием возрастает и частота колебательных движений каждого из частных кинетических фрагментов цепи. При достижении той или иной температуры время цикла колебательного кинетического фрагмента совпадает со временем одного цикла внешнего воздействия, наступает состояние резонанса, сопровождаемое резким возрастанием диссипации внешней энергии, т.е. ее потерями. При этом на ТРК, являющейся графическим выражением функции $\text{tg}\varphi=f(T)$, это проявляется в виде

пика механических потерь ($\text{tg}\varphi=\Theta$). В принципе каждый пик соответствует резонансу «своего». При этом чем крупнее фрагменты, тем больше необходимой внешней тепловой энергии, чтобы «раскачать» его до частоты внешнего колебательного механического поля и тем при большей температуре на ТРК появится пик, соответствующий этому фрагменту. Применительно к гипотетическому полимеру (рис. 34) будут наблюдаться следующие резонансные механические потери:

при T_δ – пик потерь фрагмента ,

при T_γ – пик потерь фрагмента ,

при T_β – пик потерь боковой цепи DE,

при $T_{\alpha 1}$ и $T_{\alpha 2}$ – пик потерь колебательных движений фрагментов АВ и СФ.

Чем обусловлены переходы на рис. 34? Каждый вид внутри- и межмолекулярного движения связан с определенным релаксационным процессом, и появление каждого вида движения обычно понимают как определенный температурный переход. Принимают обозначения температурных переходов или терморелаксационных пиков буквами α , β , γ , δ , начиная с наиболее высокотемпературного.

Так, α -переход обусловлен главным образом релаксационным процессом, вызванным у кристаллических полимеров изменением энергии межмолекулярного взаимодействия, а у аморфных – изменением гибкости цепей при переходе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Молекулярная подвижность осуществляется за счет кинетических фрагментов основной цепи. Разная масса этих фрагментов является причиной мультиплетности главного релаксационного α -максимума (α_1 и α_2).

β -переход связан с подвижностью небольших элементов основной полимерной цепи и сдвижением боковых цепей. На рис. 34 это могут быть фрагменты ВС и DE.

γ -переход обусловлен движением малых кинетических элементов боковых цепей полимера или тяжелых боковых цепей.

И, наконец, δ -переход может быть связан с вращением отдельных легких атомных групп, например, CH_3 .

Энергии активации указанных релаксационных переходов приведены ниже в кДж/моль:

δ -переход.....	16 ÷ 25
γ -переход.....	30 ÷ 70
β -переход.....	65 ÷ 85
α -переход.....	84 ÷ 400

Энергии активации переходов сильно разнятся между собой. Так, высокие значения этих величин для α -перехода характерны для полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием в цепях полимера, суммарная энергия физических связей которых может превышать энергию разрыва химической связи молекулярной цепи.

Таким образом, оценка внутреннего трения полимеров позволяет получить весьма ценные сведения о наличии релаксационных пиков, их расположение по температурной шкале, энергии активации колебательных движений фрагментов макромолекул.

Итак, внутреннее трение полимеров проявляется в диссипации тепловой энергии, затрачиваемой на колебательную подвижность всех кинетических фрагментов молекул при физической организации. Проявление той или иной подвижности фрагментов цепи происходит с разной энергией активации. Высокие величины энергии активации характерны для полимеров с очень сильными межмолекулярными связями.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение внутреннего трения полимеров.
2. Какие величины принимают в качестве меры внутреннего трения?
3. Охарактеризуйте методы измерения внутреннего трения в полимерах.
4. Охарактеризуйте терморелаксационную кривую гипотетического полимера.
5. Почему энергии активации релаксационных переходов разнятся между собой?
6. Поясните научную значимость терморелаксационных кривых полимеров.

Глава 10. Внешнее трение и изнашиваемость полимеров

10.1. Параметры трения и изнашивания полимеров

Как известно, под внешним трением понимают процессы, происходящие в подвижных современных технических устройствах в ходе относительного движения их кинематических звеньев. Сила трения P определяется по формуле:

$$P = N \times \mu_{тр}, \text{ Н,}$$

где N – нормальное усилие, Н; $\mu_{тр}$ – коэффициент трения ($\mu_{тр} = \text{acrtg}\alpha$, α – угол трения).

Силы трения возникают и действуют на поверхности тела, в нашем случае на поверхности образца полимера. При этом сила трения может быть как полезной, так и вредной в зависимости от условий. Например, в устройствах, предназначенных для поддержания движения (подшипники скольжения и качения и т.п.) сила трения является вредной. Поэтому в таких устройствах применяют полимерные *материалы антифрикционные*, которые способствуют снижению потерь на трение. И, наоборот, в устройствах, предназначенных для прекращения движения, для передачи движения трением или для создания разъемных соединений сила трения является полезной. Для этих целей применяют материалы, которые способствуют увеличению трения в сопряжении, и их называют *фрикционными*.

Трение сопровождается, как правило, разрушением соприкасающихся поверхностей деталей. При этом продукты разрушения могут необратимо выноситься из зоны трения. Такой процесс называется *износом*. Темп износа оценивается интенсивностью износа, а сопротивление этому явлению называется *изнотойкостью*.

Все процессы трения и сопровождающего его износа характеризуются нижеследующими параметрами.

Коэффициент трения. Численно он равен $\mu_{тр} = P/N$. Кстати, по его величине полимерные материалы подразделяются на фрикционные ($\mu_{тр} \geq 0,3$) и антифрикционные ($\mu_{тр} \leq 0,2$).

Интенсивность износа, J . Она равна отношению изменения размера, массы изнашиваемого изделия или затрат энергии на этот процесс к пути трения, L , называемого также *пробегом*. Соответственно различают интенсивность износа:

- линейного – $J_h = \Delta h/L$, мкм/м;
- массового – $J_m = \Delta m/L$, мкг/м;

где Δh , Δm – толщина и масса изношенного слоя, соответственно.

Износостойкость, I , – величина, обратная интенсивности износа. $I = 1/J$. Соответственно различают износостойкость линейную (безразмерная величина), массовую (м/мг) или энергетическую (м/Дж).

Параметры режима трения: *давление* номинальное, [Па] и *скорость скольжения*, [м/с].

10.2. Влияние различных факторов на трение и изнашиваемость полимеров

Под *коэффициентом трения* понимают параметр, характеризующий активность взаимодействия поверхностей, выполняющих относительное скольжение в отсутствии принудительной жидкой смазки. Величина коэффициента трения представляет собой сумму двух основных составляющих:

- деформационной (механической $\mu_{\text{тр.м}}$);
- адгезионной (молекулярной $\mu_{\text{тр.а}}$).

$$\mu_{\text{тр}} = \mu_{\text{тр.м}} + \mu_{\text{тр.а}}$$

Степень проявления каждой из составляющих зависит от ряда факторов, к которым относятся следующие:

- свойство материалов пары трения;
- условия скольжения (температура, скорость, давление, частота нагружения);
- физическое состояние материалов пары трения в конкретных условиях на макро- и микроуровнях;
- геометрия поверхностей трения и т.д.

Так, наибольший вклад в величину силы трения для контактирующих с металлом полимерных материалов вносит молекулярная составляющая. На рис. 35 представлена зависимость коэффициента трения $\mu_{\text{тр}}$ от давления (P) при скольжении без смазки по стали при $V = 0,28$ м/с ряда полимерных материалов.

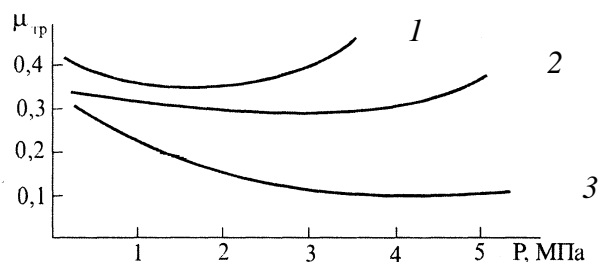


Рис. 35. Влияние давления P на коэффициент трения ряда полимеров: 1 – полиамид; 2 – полиформальдегид с дисульфидом молибдена; 3 – эпоксифенольный сополимер

Как видно из рис. 35, для термопластов антифрикционных полимерных материалов возрастание давления в зоне трения сопровождается экстремальным изменением коэффициента трения. Обычно при малых значениях давления P убывает, а затем при насыщении контакта быстро увеличивается.

Другим фактором, влияющим на коэффициент трения, является температура, что видно из рис. 36.

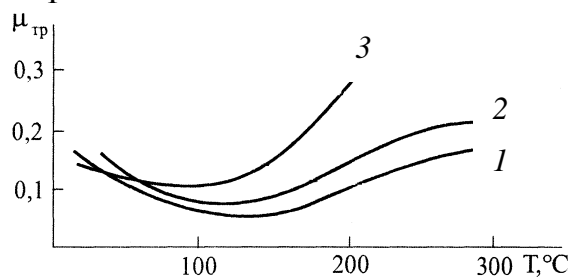


Рис. 36. Влияние температуры на $\mu_{тр}$ ($P = 0,2$ МПа, $V = 2$ м/с):
 1 – поликарбонат с дисульфидом молибдена; 2 – поликарбонат с наполнителем;
 3 – эпоксидно-новолачный сополимер с углеволокном

При температурах вблизи размягчения полимера (кристаллические) и/или стеклования (аморфные) $\mu_{тр}$ быстро увеличивается. При критических температурах, вблизи температуры деструкции, коэффициент трения может стабилизироваться, отражая в основном уже не столько механизм взаимодействия полимера с контртелом, сколько процесс его термомеханодеструкции.

Что же касается изнашивания, то наибольшее влияние на процесс его оказывает температура. Так, при нагревании полимерной детали до температуры, близкой к T_c или T_p , темп изнашивания резко увеличивается вследствие резкого падения модуля упругости, прочности и увеличения контрповерхностей до полного насыщения контакта.

Давление влияет на износостойкость в меньшей мере, чем температура. При нагрузках больше 5 МПа увеличение давления будет вызывать ускоренный износ и реактопластов.

Таким образом, коэффициент трения и изнашиваемость зависит от различных факторов. Это обстоятельство необходимо учитывать при использовании полимерных материалов в узлах трения. Оптимальное сочетание комплекса факторов является гарантией высокой эффективности металл-полимерных узлов трения.

10.3. Антифрикционные полимерные материалы (АПМ)

В качестве полимерных матриц для АПМ используют полиамиды, полиформальдегид, поликарбонат, полиарилаты, фторопласты и др. Для

улучшения свойств АПМ армируют жесткими прочными наполнителями – углеродными или металлическими волокнами, тканями, лентами и т. д. При этом содержание наполнителей в этих случаях может возрасти до 20 ÷ 50 %. У таких полимерных материалов повышается теплопроводность, стабилизируются свойства в функции температуры.

Из терморезактивных связующих в АПМ используются такие материалы как эпоксидные смолы, фенолформальдегидные олигомеры, ненасыщенные полиэфир, эпоксидно-новолачные сополимеры и др.

10.4. Фрикционные полимерные материалы (ФПМ)

Состав ФПМ определяется условиями их эксплуатации и предъявляемыми требованиями. Условия при этом следующие:

1. Трение происходит в нестационарном тепловом режиме, причем перепад температур между началом и окончанием фрикционного взаимодействия может измеряться сотнями градусов.
2. Фрикционные узлы работают в периодическом режиме, частота и нагрузочные особенности которого могут различаться в весьма широких пределах.

В качестве связующих ФПМ используются резольные фенолформальдегидные смолы, новолачные фенолформальдегидные смолы, с добавками каучука при необходимости. Состав наполнителей включает рубленые стеклянные высокомодульные углеродные волокна, оксиды металлов, сульфат бария, глинозем, асбест и т. д. Содержание наполнителей в ФПМ составляет 60 ÷ 90 %, т.к. именно в этом интервале достигается наиболее высокий и стабильный коэффициент трения и наибольшая износостойкость при средних и тяжелых режимах работы. Например, температурный режим считается средним до 600 °С, а тяжелый – до 1000 °С. Средний режим характерен для тормозных устройств автомобилей и железнодорожного транспорта, а тяжелый – для самолетов.

Контрольные вопросы и задания

1. Что понимают под внешним трением?
2. Перечислите параметры трения и изнашивания.
3. Охарактеризуйте влияние различных факторов на коэффициент трения.
4. Какие факторы влияют на изнашиваемость полимера и как повысить его изнашиваемость?
5. Какие полимерные материалы используются в узлах трения и как их классифицируют в зависимости от коэффициента трения?

Глава 11. Акустические свойства полимеров

11.1. Параметры акустических свойств полимеров

Поведение полимерных материалов под воздействием звуковых колебаний характеризуется акустическими свойствами. В общем акустические свойства определяют способность полимерного материала к переносу и поглощению энергии звуковых колебаний. В зависимости от частоты колебаний они подразделяются на следующие типы:

- инфразвуковые (до 20 Гц);
- звуковые (от 20 Гц до 20 кГц);
- ультразвуковые (более 20 кГц).

При этом параметрами, характеризующими акустические свойства полимеров, являются следующие:

- звукопоглощение,
- коэффициент затухания,
- скорость распространения предельных звуковых колебаний.

Так, *звукопоглощение* – это способность полимерного материала поглощать звуковую энергию, ее оценивают коэффициентами звукопоглощения ($K_{зп}$)

$$K_{зп} = \frac{I_{\text{погл}}}{I_{\text{пад}}}$$

и звукоотражения $K_{зо}$

$$K_{зо} = \frac{I_{\text{отр}}}{I_{\text{пад}}},$$

где $I_{\text{погл}}$, $I_{\text{отр}}$ и $I_{\text{пад}}$ – интенсивности поглощенного, отраженного и падающего звука, соответственно. Коэффициент звукопоглощения:

$$K_{зп} = 1 - K_{зо}.$$

Коэффициент звукопоглощения является основным характеристическим параметром полимеров. Его значение зависит от:

- структурно – релаксационных и пластических свойств собственно материала,
- конструктивных особенностей изделий (размеры, форма и т. п.).

В свою очередь *коэффициент затухания* $\alpha_з$ является качественной характеристикой процесса звукопоглощения в полимерном материале по длине L , определяемого по формуле:

$$\alpha_з = \frac{1}{L} \times \ln \frac{A_0}{A_L},$$

где A_0 и A_L – амплитуды звуковых колебаний в начальных и конечных точках участка толщиной L .

По сути, коэффициент затухания характеризует диссипацию акустической энергии, вызванную внутренним трением. Для оценки диссипирующей способности полимерного материала используют тангенс угла механических потерь, $\operatorname{tg}\varphi$, определенный при звуковых частотах. Он связан с физико-механическими, физико-химическими свойствами, составом, структурой и текстурой полимерного материала.

Скорость распространения предельных звуковых колебаний (c) определяют по формуле:

$$c = \sqrt{\frac{\rho}{K}},$$

где ρ – плотность полимерного материала, K – коэффициент упругих свойств среды, который находится по формуле:

$$K = \frac{H \times (1 - \nu)}{(1 + \nu) \times (1 - 2 \times \nu)},$$

где H – модуль упругости при звуковой частоте (динамический); ν – коэффициент Пуассона.

Значение скорости распространения звуковых колебаний не постоянно, и ее дисперсия может быть весьма существенной, зависящей от причин – релаксационной, температурной и резонансной.

Так релаксационная дисперсия вызвана процессом установления равновесного состояния системы в изменяющихся акустических условиях. В зависимости от соотношения времени релаксации τ_r и времени звукового воздействия τ равновесное состояние или наступает ($\tau > \tau_r$) или практически отсутствует ($\tau < \tau_r$). Соответственно может исчезать или преобладать эффективная упругость акустической среды.

Температурная дисперсия определяется изменением условий обмена энергией между микрообластями и акустического сжатия и растяжения полимерного материала. Причиной появления у полимерного материала резонансной релаксационного спектра является гетерофазность состава и структурное разнообразие матрицы.

11.2. Метод измерения акустических параметров

Так, для измерения акустических параметров используется метод стоячих волн. На рис. 37 представлена схема прибора для определения коэффициента звукопоглощения полимеров.

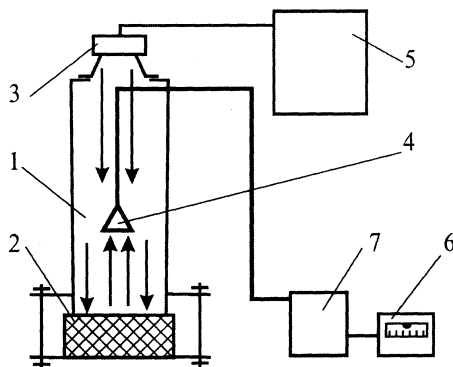


Рис. 37. Установка для определения коэффициента звукопоглощения полимерных материалов:

1 – стальная труба, 2 – образец полимерного материала, 3 – источник звуковых колебаний, 4 – приемник звука, 5 – звуковой генератор, 6 – регистрирующее устройство, 7 – усилитель

В конце трубы (1) с помощью фланцев устанавливают образец полимера (2). В верхней части трубы (1) размещены источники звуковых колебаний (3), возбуждаемых звуковым генератором (5). Внутри трубы (1) установлен приемник звука (4), который перемещают по ее высоте, первичный сигнал от приемника (4) через усилитель (7) передается на регистрирующее устройство (6).

Звукопоглощение материала оценивается в децибелах (дБ), являющихся дольной величиной от единицы.

Уровень виброшумового воздействия на человека может изменяться в очень широких пределах:

- производственный шум – 75 дБ,
- уличный шум – до 50 дБ,
- шелест листьев – 10 дБ.

Болевой порог шума – 125 ÷ 140 дБ, смертельный уровень шума – 190 дБ.

Для снижения уровня шума используют виброзвукопоглощающие материалы (ВПМ), речь о них пойдет в подразделе 11.3.

11.3. Акустические материалы

В качестве полимерной основы составляющей в ВПМ наиболее часто используют следующие полимеры: поливинилацетат, полиакрилат, каучуки, полиуретан, поливинилхлорид и др. В них вводят диспергированную слюду, сажу и чешуйчатый графит.

Создание и применение ВПМ, способных снизить уровень шума на 10 ÷ 40 дБ, является чрезвычайно актуальной проблемой.

В таблице 7 приведены виброакустические характеристики полимеров, используемых для получения ВПМ.

Таблица 7

Виброакустические характеристики полимеров.

Полимеры	Виброакустические характеристики		Температура стеклования, °С
	$\text{tg}\delta_{\text{max}}$	$T_{\text{tg}\delta_{\text{max}}}$, °С	
Поливинилацетат	2,4	65	28
Поливинилбутират	2,1	15	-12
Поливинилхлорид	0,8	106	76
Бутадиеннитрильные каучуки	1,4	-3	-22
Полистирол	1,1	120	100
Полиэтилен низкой плотности	0,5	50	-70

Высокие значения коэффициента механических потерь обеспечивает понижение звукового воздействия на $20 \div 25$ дБ.

Таким образом, создание виброакустических материалов является в настоящее время весьма актуальной задачей. Применение полимеров в ВПМ вызвано совмещением в них вязких, пластических и упругих характеристик.

Контрольные вопросы и задания

1. Что характеризует акустические свойства?
2. Перечислите акустические характеристики полимеров.
3. В чем заключается сущность метода определения коэффициента звукопоглощения?
4. Назовите другие методы определения акустических свойств полимеров.
5. Какие полимерные материалы используют в качестве виброзвукопоглощающих?
6. Как можно повысить вибропоглощающие характеристики полимеров?

Глава 12. Принципы выбора полимеров для изготовления изделий

12.1. Основные принципы выбора

Перед человеком полимерные материалы открыли новые возможности технического производства, научного и художественного творчества, помогают создавать и обеспечивать комфорт. Применение полимеров огромное количество и для каждого направления использования необходимо подобрать материал с оптимальными свойствами. Как выбрать полимерный материал для изготовления из него определенного изделия? Есть ли какие-то принципы, которые облегчат работу в этом направлении? Как будет показано в этой главе, такие принципы имеются и о них речь пойдет ниже.

Во-первых, при выборе полимерного материала следует исходить из назначения изделия и условий его эксплуатации. При этом принимают во внимание значения тех характеристик полимера, которые определяют его работоспособность. Конечно, эти характеристики должны быть отнесены к тем условиям, в которых будет эксплуатироваться изделие. Например, значение прочности полимерного материала должно сохраняться не ниже заданных значений всех условий эксплуатации изделий из него.

Во-вторых, изготовление изделия возможно только при учете характеристик свойств полимеров, зависящих от методов их переработки.

В-третьих, при выборе полимерных материалов необходимо стремиться к наиболее полному использованию их ресурсов. При этом изделие должно удовлетворять своему назначению, а его изготовление из выбранного полимера должно быть экономически оправданным.

Таким образом, при выборе полимерного материала следует исходить из назначения изделия и условий его эксплуатации. Например, успешное решение задачи по конструированию изделия возможно лишь при учете различных характерных свойств полимеров в зависимости от условий эксплуатации и методов переработки. При конструировании изделия необходимо знать, каким нагрузкам оно будет подвержено и в каких условиях будет работать. Повышение температуры отрицательно отражается, как известно, на прочности полимерного материала.

Некоторые полимеры в процессе работы способны поглощать определенное количество атмосферной влаги, что изменяет механические свойства и размеры деталей.

12.2. Области применения полимерных материалов

Из крупнотоннажных полимерных материалов первое место занимает производство полиолефинов. В промышленности производят полиэтилен разной плотности. Так, полиэтилен низкой плотности (высокого давления) применяется для изготовления деталей высокочастотных устройств, изоляции высокочастотных и ультравысокочастотных кабелей и проводов, напорных труб, емкостей и контейнеров для хранения агрессивных жидкостей, зубчатых колес, работающих с малой нагрузкой в интервале температур от -60 до $+80$ °С, антикоррозионных покрытий металлических деталей, пленок, листов.

Полиэтилен высокой плотности (низкого давления) идет на изготовление труб, шлангов, пленок, деталей высокочастотных установок и радиоаппаратуры, кранов, бесшумных зубчатых колес.

Полиэтилен высокой плотности (среднего давления) расходуется на трубы, шланги, пленку, арматуру, емкости для транспортировки и хранения агрессивных жидкостей, детали высокочастотной техники и радиоаппаратуры, вентили, бесшумные зубчатые колеса, изделия медицинского назначения и т. д.

Другим полиолефином является полипропилен, который применяется для изготовления труб, зубчатых колес, химической аппаратуры, арматуры, изоляции проводов, бамперов для автомобилей и т.д.

Поливинилхлорид используется как прокладочный и герметизирующий, химически стойкий материал для эксплуатации при температурах в интервале от -15 до $+40$ °С. В основном, этот полимер идет на изготовление пленок, шлангов, изоляцию.

Винипласт листовой на основе ПВХ предназначен для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах при температурах от 0 °С до $+40$ °С (детали насосов для перекачки кислот и насосов, для аппаратуры химического назначения, труб, баков формования аккумуляторных пластин и др.).

Полистирол эмульсионный применяют для изготовления аккумуляторных емкостей, деталей холодильников, каркасов катушек, деталей конденсаторов, панелей и изоляторов.

В свою очередь, блочный полистирол рекомендуется для электродеталей, деталей холодильников, конденсаторов. Полистирол суспензионный и его сополимеры используются для изготовления деталей технического назначения, а также предметов широкого потребления.

Ударопрочный полистирол – материал для крупногабаритных деталей технического и бытового назначения.

Полиметилметакрилатный порошок пригоден для формования деталей, не несущих нагрузок и не подвергающихся нагреву – различных колпачков, шкал приборов и т. д.

Органическое стекло применяется для остекления самолетов, для изготовления стекол различных приборов, в том числе часов.

Фторопласт-4 используют как уплотнительный материал в аппаратуре (прокладки, сальниковые набивки, манжеты), для фторосодержащих сред. Из него изготавливают электро- и радиотехнические детали: пластины, кольца, цилиндры, а также подшипники скольжения.

Фторопласт-3 расходуется на уплотнительные детали, работающие при высоком давлении, прокладки, работающие в агрессивных средах при давлении до 3,2 МПа и рабочей температуре от – 70 до + 50 °С, а также на детали для клапанов кислородных приборов, работающих при давлении от 15 ÷ 20 МПа, мембраны. Кроме того, данный полимерный материал может использоваться в качестве антикоррозионного покрытия.

Полиамиды используются для изготовления прокладок в машинах, пленок, клеев, деталей судовой арматуры, защитных покрытий от микроорганизмов и грибков, а также для скобяных изделий, различных втулок, вкладышей подшипников, зубчатых колес, винтов и других деталей. Температурный интервал для эксплуатации изделий из полиамидов – от – 70 до + 220 °С. Кстати, зубчатые колеса из полиамида хорошо поглощают ударные нагрузки, долговечны и работают в условиях незначительной смазки.

Полиакрилонитрил нашел широкое применение в технике и быту. Большая часть полиакрилонитрила используется для получения волокон, имеющих бытовое и техническое назначение, например, технических тканей, рыболовных сетей, транспортных лент и т. п.

Поливинилацетат широко применяется в производстве лаков, красок, и клеев, а также для обработки поверхностей кожи, бумаги, ткани, в производстве искусственной кожи, в качестве добавки к цементу и т. д.

Поливинилкарбазол применяют в химической промышленности для производства деталей химической аппаратуры, стойких к действию агрессивных сред и высоких температур. Пленки поливинилкарбазола широко применяются в электротехнике при производстве конденсаторов, деталей телевизионных, радиолокационных установок, а также в электрофотографии, в качестве фоточувствительных слоев.

Полиформальдегид широко используют для замены цветных металлов и сплавов в автомобилестроении, приборостроении, электронике и средствах связи и других областях промышленности. Из него литьем под давлением изготавливают втулки, зубчатые колеса, шестерни, рукоятки,

корпуса приборов, деталей переключателей, краны, масло- и бензопроводы, ролики, вентили.

В автомобильной промышленности из полиформальдегида изготавливают детали муфт сцепления карбюраторов, тормозные системы, а в текстильной промышленности – оснастку текстильных машин.

Полиуретаны используются в качестве эластичных, устойчивых к старению волокон, пленок. Основное применение полиуретаны находят в производстве газонаполненных пластических масс (пенопластов). Эластичные пенопласты с закрытыми порами применяются для изготовления поплавковых изделий, механических опор теплоизоляции для работ при низких (жидкий азот) и относительно высоких (до 120 °С) температурах. Пенопласты с открытыми порами используются для производства губок, подушек, сидений, звукоизоляционных материалов и т.д. Жесткие пенополиуретаны применяются в авиа-, авто- и судостроении и т.д.

Карбамидформальдегидные смолы (КФС) широко используются для изготовления клеев, лаков, эмали. Кроме того, из древесных отходов, обработанных КФС, изготавливают плиты для полов, спинки и сиденья для стульев, дверные и оконные переплеты и другие изделия.

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) выпускаются двух типов: новолачные и резольные смолы. Так, новолачные смолы применяют для изготовления пресспорошков с волокнистыми и листовыми наполнителями. В свою очередь, резольные смолы применяются для производства слоистых пластиков (текстолиты, электроизоляционные пресспорошки и др.), ударопрочных материалов (волокниты), а также для изготовления специальных формовочных масс (фаолит) замазки, клеев, совмещенных с эпоксидными смолами.

Поликарбонат используется во многих областях, где необходимы такие качества, как высокая прозрачность, стойкость к нагрузкам и ударам, теплостойкость, температурная стабильность. Основные области применения поликарбоната – строительство, медицина, системы связи и электротехника, автомобильная промышленность.

Полиэтилентерефталат широко применяется для изготовления волокна – лавсан, которое используется для изготовления трикотажных изделий, декоративных тканей, а также фильтровальных и прокладочных тканей.

Эпоксидная смола широко используется в производстве клеев и цементов, заливочных компаундов, слоистых пластиков и других материалов.

Полиорганосилоксаны используются для производства лаков и эмалей, стеклопластиков, волокнитов и т.д.

Каучуки широко используются для их основе резин для транспортных средств, прокладочного материала и т.д.

Итак, в технике используется множество полимерных материалов, обладающих целым комплексом полезных свойств. Практическое использование полимерных материалов не ограничивается областью конструкционных материалов. Широкое применение находят полимерные материалы в качестве волокнистых материалов, клеев, лаков. Для того чтобы выбрать полимерный материал, нужно знать его свойства и области его применения. Например, Вам требуется термостойкий полимерный материал. В этом случае предпочтительно использование фторопластов, силиконов или ароматических полиэфиров. Маслостойкостью обладают полимеры акрилонитрила, огнестойкостью – полиэферы, полимеры галогенированных кислот и т. д.

Контрольные вопросы и задания

1. Прокомментируйте принципы выбора полимерных материалов.
2. Охарактеризуйте основные области применения полимерных материалов.
3. Какие полимеры относятся к пластическим массам, а какие к эластикам?
4. Какие полимеры можно использовать в качестве клеев, лаков?

Заключение

В 12-ти главах этой книги речь шла о свойствах полимерных материалов и их применении. Области применения полимерных материалов весьма обширны. Полимеры играли и будут играть важную роль в жизни людей, благодаря наличию целого ряда уникальных свойств. Они позволяют повышать производительность труда, значительно улучшать жизнь современного человека, способствуют прогрессу в различных областях техники и науки. Конечно, приведенные свойства не ограничиваются материалами данного пособия. Свойств полимеров гораздо больше и здесь приведены только основные из них.

Причем каждая глава не претендует на полноту освещения того или иного специфического свойства. Более подробную информацию можно получить из приведенного списка литературы, а также первоисточников.

В заключение следует отметить, что среди научных проблем, наиболее актуальных на современном этапе развития полимерной химии и физики, можно обозначить задачу количественной связи свойств полимерных материалов с их молекулярным строением, а также получение новых полимерных материалов с заданными свойствами. Эта задача огромной сложности и в ее конкретном решении принимают участие тысячи специалистов разных стран.

Список литературы

1. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов. – СПб: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2001. – 261 с.
2. Тугов И.И., Костыркина Г.И. Химия и физика полимеров: Уч. пособие для вузов. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
3. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. – 414 с.
4. Аскадский А.А., Хохлов А. Р. Введение в физикохимию полимеров. – М.: Научный мир, 2009. – 380 с.
5. Мыльников В.С. Фотопроводимость полимеров. – М.: Химия, 1980. – 240 с.
6. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 448 с.
7. Энциклопедия полимеров: в 3-х т. – М.: Советская энциклопедия, т.1 1972, т.2 1974, т.3 1977.
8. Кулезнев В.Н., Шершнева В. А. Химия и физика полимеров: – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
9. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
10. Лущейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. – М.: Химия, 1988. – 160 с.
11. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров: Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 130 с.
12. Вольфсон С.А. Основы создания технологического процесса получения полимеров. – М.: Химия, 1987. – 261 с.
13. Жилевич И.И., Немировский Е.Л. Электрофотография. – М.: Искусство, 1961. – 124 с.

Учебное издание

СУТЯГИН Владимир Михайлович
КУКУРИНА Ольга Сергеевна
БОНДАЛЕТОВ Владимир Григорьевич

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие


Научный редактор *доктор химических наук,*
профессор В.М. Сутягин
Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

Подписано к печати 16.02.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 5,58. Уч.-изд.л. 5,05.
Заказ 223-11. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru