

Высокомолекулярные соединения

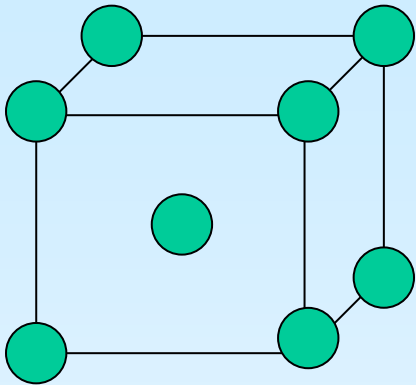
(Лысенко Е.А.)

Лекция № 10.

***Термомеханический анализ
аморфных полимеров.***

- 1. Основные понятия механического анализа физических тел.***
- 2. Термомеханические кривые аморфных полимеров и их анализ.***
- 3. Температура стеклования как фундаментальная характеристика полимерного тела.***

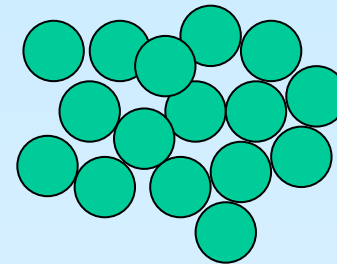
***1. Основные понятия
механического анализа
физических тел.***



Кристаллическое состояние

— состояние вещества, характеризующееся **дальним трёхмерным** порядком в расположении структурных элементов (атомов, ионов, молекул)

↓
Твердое



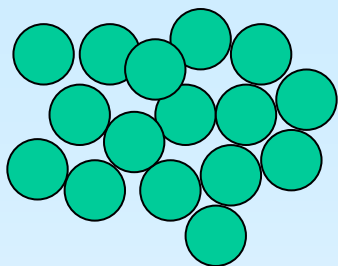
Аморфное состояние — состояние вещества, характеризующееся **ближним** порядком в расположении структурных элементов (атомов, ионов, молекул)

↓
Жидкое

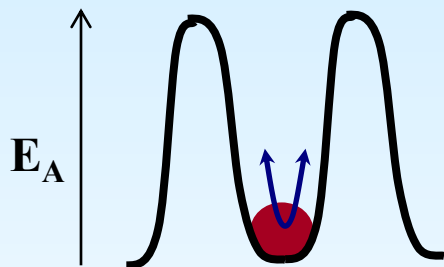
↓
Твердое

В чём различия между жидким и твердым аморфным телом на молекулярном уровне?

Твердое (стеклообразное)

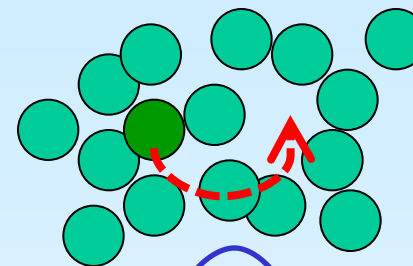


$$kT < E_a$$

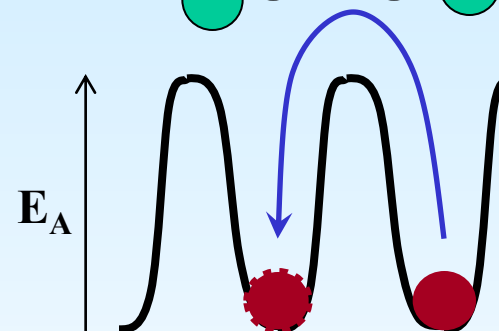


молекулярная подвижность «заморожена»: молекулы совершают только колебательные движения около положения равновесия

Жидкое (вязкотекучее)



$$kT > E_a$$



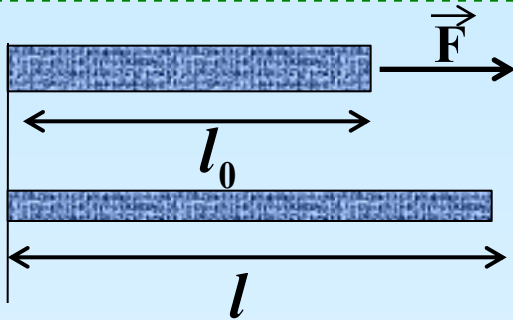
молекулярная подвижность «разморожена»: молекулы способны к поступательному перемещению относительно других молекул

kT – тепловая энергия молекул; E_a – энергия активации поступательного перемещения молекулы относительно других молекул;

Температура стеклования низкомолекулярного тела ($T_{ст}$) – это температура, при которой происходит размораживание молекулярной подвижности и переход аморфного тела из стеклообразного в вязкотекучее состояние.

$$\text{При } T_{ст}: kT \sim E_a$$

В чём различия между жидким и твердым аморфным телом на макроуровне?



$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

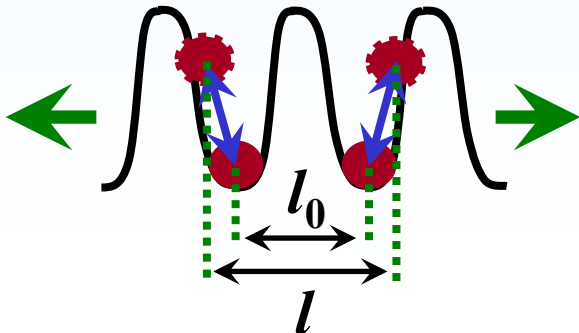
l_0 – начальная длина образца; l – длина деформированного образца; ε - деформация; F – приложенная сила; S_0 – площадь поперечного сечения недеформированного образца; σ - напряжение;

Идеальное твердое тело (упругие обратимые деформации)

$$\sigma = E\varepsilon$$

Закон Гука: Напряжение пропорционально деформации

E – модуль Юнга. Показывает силу межмолекулярного взаимодействия

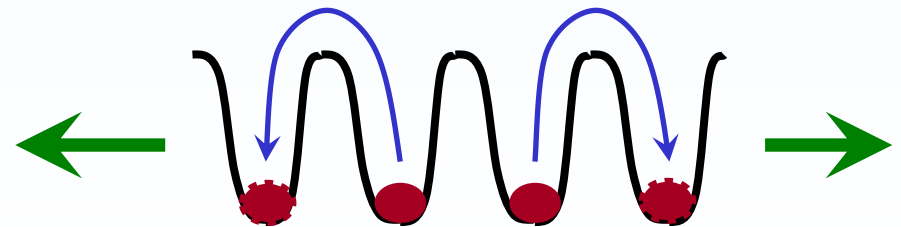


Идеальная жидкость (деформация течения)

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Закон Ньютона: Напряжение пропорционально скорости развития деформации

η – вязкость. Показывает силу трения между молекулами



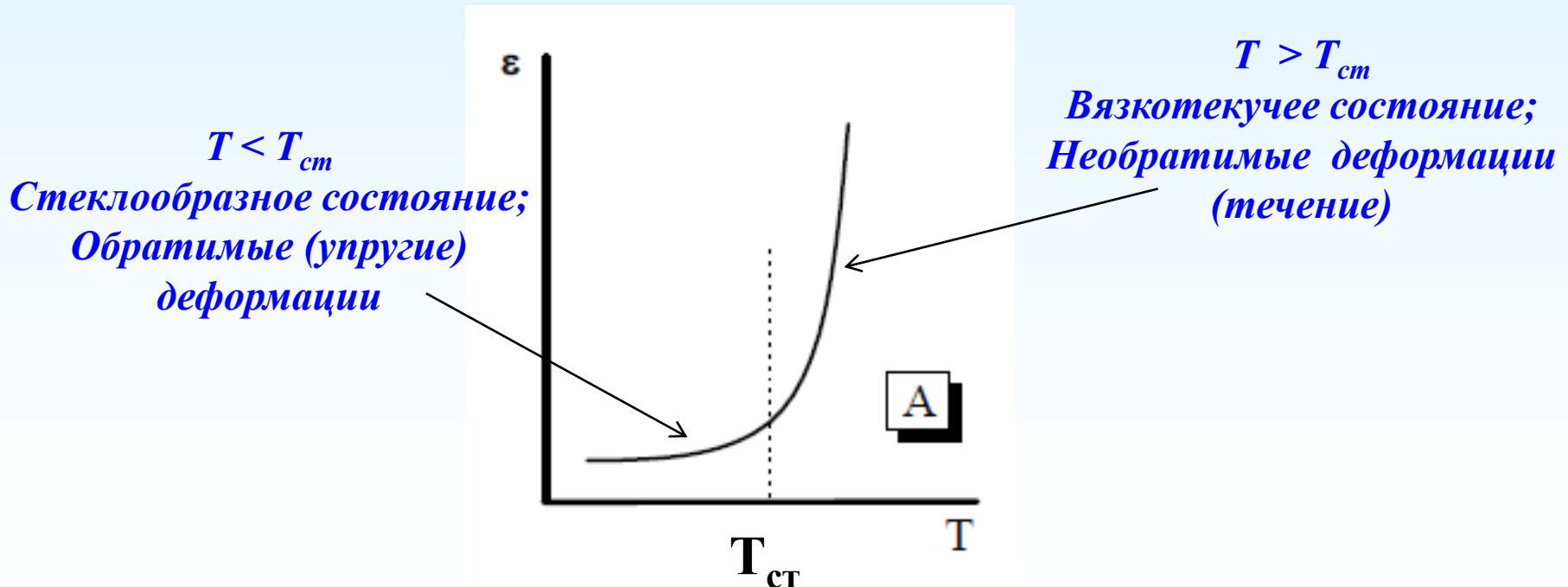
Термомеханические кривые

$$\varepsilon = \varepsilon(T),$$

при постоянных :

- начальной геометрии образца ($l_0 = \text{const}$, $S_0 = \text{const}$)
- напряжении ($\sigma = \text{const}$)
- и времени воздействия напряжения ($t = \text{const}$)

Низкомолекулярное аморфное вещество



***2.1. Термомеханические
кривые аморфных
полимеров – общий вид.***

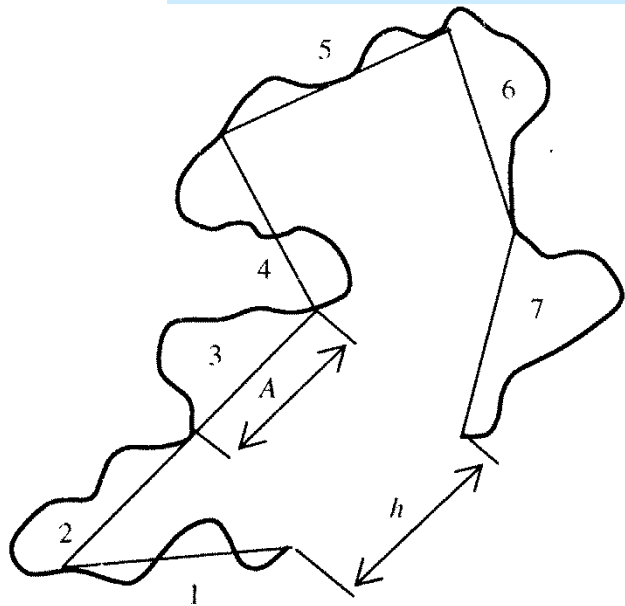


Рис. 2.13. Независимые сегменты цепи.

Из-за гибкости полимерная цепь разделяется на **СЕГМЕНТЫ** – отрезки цепи, которые могут двигаться независимо друг от друга. Поэтому можно выделить две структурно-кинетические единицы в макромолекуле – сегмент и саму макромолекулу. Понятно, что энергия активации перемещения сегмента $E_{a(\text{сегмент})}$ меньше энергии активации перемещения макромолекулы в целом $E_{a(\text{клубок})}$ ($E_{a(\text{клубок})}$ - гипотетическая величина)

$$E_{a(\text{сегмент})} < E_{a(\text{клубок})}$$

$$kT < E_{a(\text{сегмент})}$$

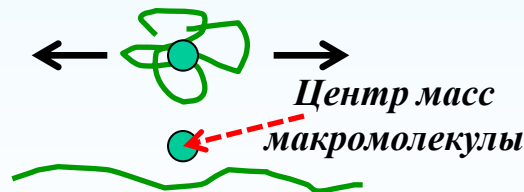


Стеклообразное состояние

E – велико, ε - мало

Пластмассы или стекла

$$E_{a(\text{сегмент})} < kT < E_{a(\text{клубок})}$$

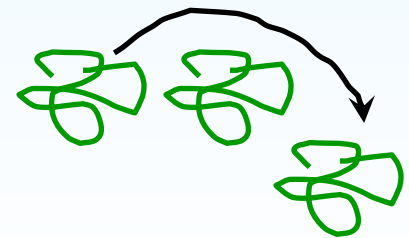


Высокоэластичное состояние

E – мало, ε - велико

Эластомеры (каучуки)

$$kT > E_{a(\text{клубок})}$$



Вязкотекучее состояние

Сравнительный анализ поведения низкомолекулярных тел и полимеров с молекулярно-кинетических позиций

Низкомолекулярные соединения

11

**твердое
стеклообразное**

*молекулярная
подвижность
«заморожена»*

жидкое

вязкотекучее

*молекулярная
подвижность
«разморожена»*

$T_{ст} = T_{тек}$

температура

$T_{тек}$ – температура текучести

Полимеры

**твердое
стеклообразное**

*подвижность и
сегментов, и
макромолекулярных
клубков
«заморожена»*

$T_{ст}$

**Твердое/жидкое
высокоэластическое**

*подвижность
сегментов
«разморожена», а
подвижность
макромолекулярных
клубков «заморожена»*

$T_{тек}$

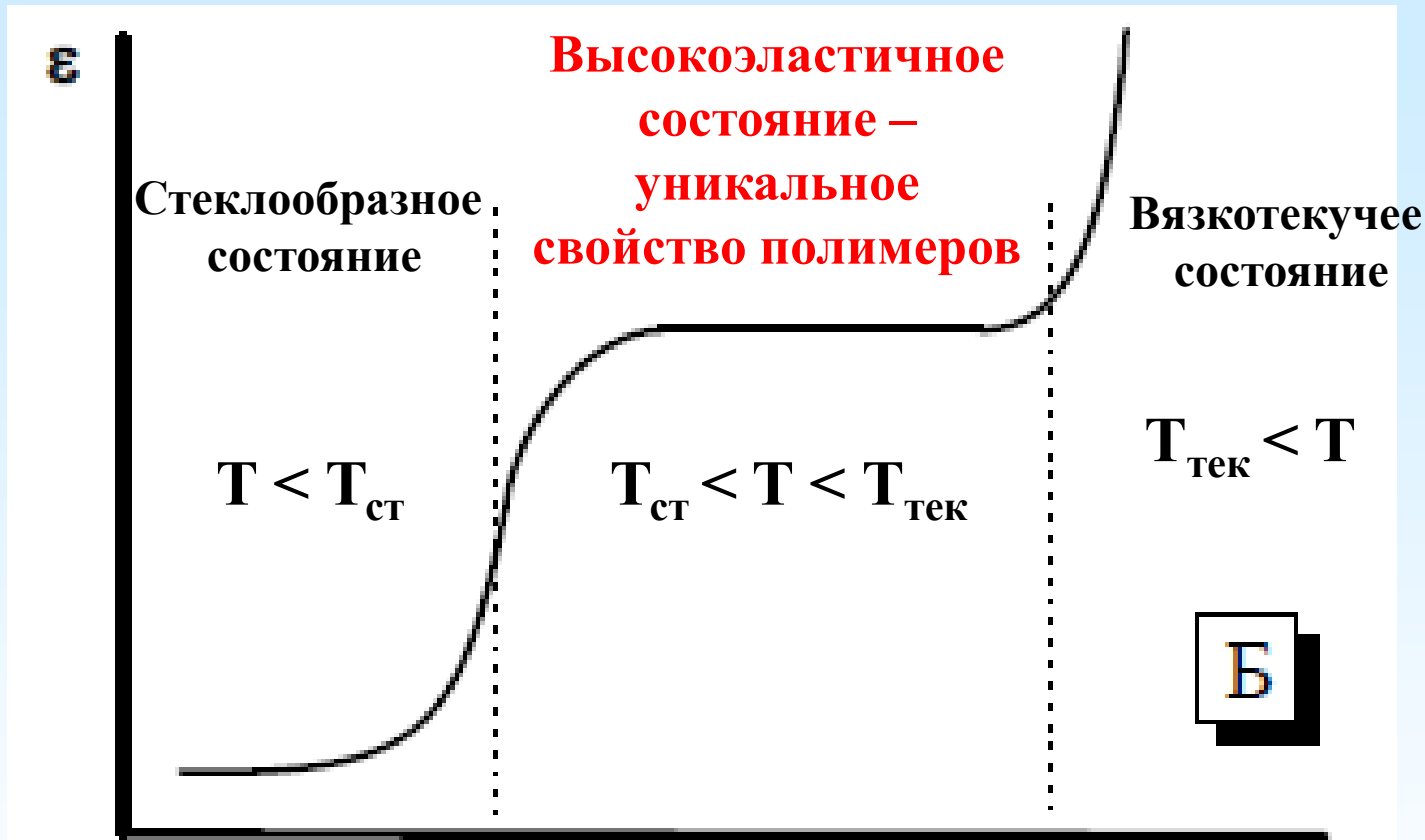
**жидкое
вязкотекучее**

*подвижность и
сегментов, и
макромолекулярных
клубков
«разморожена»*

температура

Как выглядит в общем виде термомеханическая кривая для линейных аморфных полимеров?

12



Небольшие по величине упругие обратимые деформации, E - велико

$T_{ст}$

Большие по величине упругие деформации, E - мало

$T_{тек}$

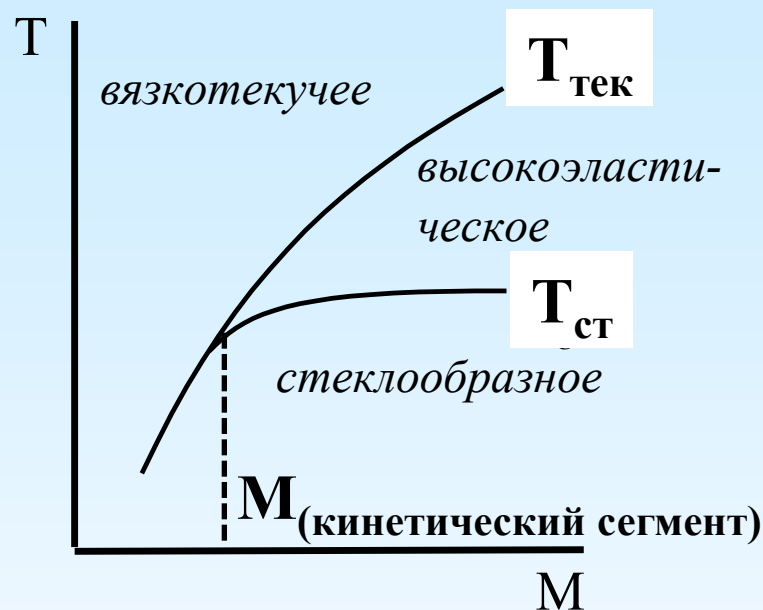
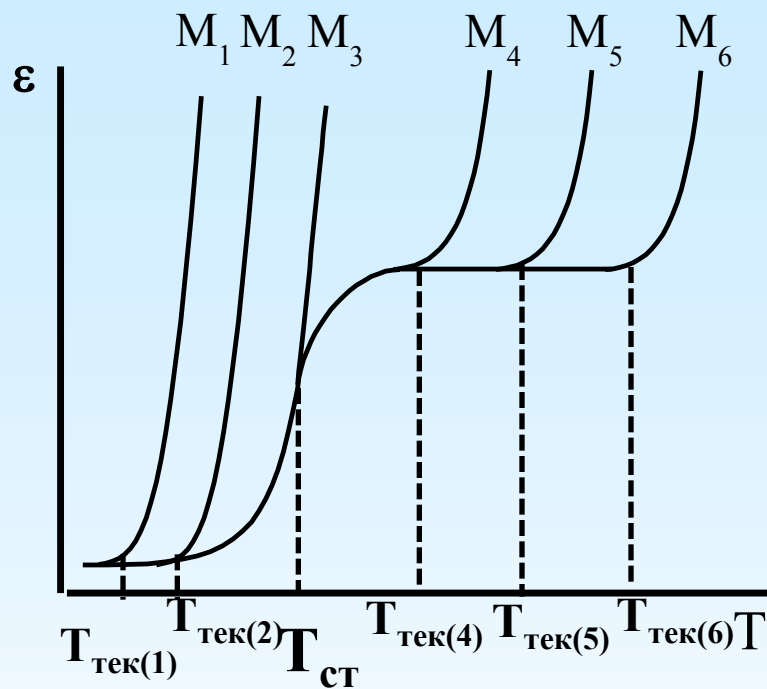
Необратимые деформации (течение)

$T_{ст}$ – температура стеклования; $T_{тек}$ – температура текучести

***2.2. Влияние
молекулярной массы на
термомеханическую
кривую. Понятие
кинетического
(механического) сегмента***

Как влияет молекулярная масса полимера на вид термомеханической кривой?

14



$M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6$ молекулярная масса полимера одной и той же химической структуры (полимергомологический ряд)

$$T_{ст(1)} < T_{ст(2)} < T_{ст(3)} = T_{ст(4)} = T_{ст(5)} = T_{ст(6)}$$

$$T_{тек(1)} < T_{тек(2)} < T_{тек(3)} < T_{тек(4)} < T_{тек(5)} < T_{тек(6)}$$

$M_3 \equiv M_{(\text{кинетический сегмент})}$ – это критическая масса молекулы, начиная с которой появляется плато высокоэластичности, а температура стеклования перестает меняться с ростом молекулярной массы.

Длина отрезка цепи, соответствующая $M_{(\text{кинетический сегмент})}$, получила название кинетического (механического) сегмента.

Эмпирическая формула Каргина-Сломинского:

$$\lg M = \lg M_{(\text{кин.сегм})} + \frac{B(T_{\text{тек}} - T_{\text{ст}})}{C + (T_{\text{тек}} - T_{\text{ст}})}$$

M – молекулярная масса полимера, B и C – эмпирические константы для данного гомологического ряда

• Кинетический (механический) сегмент – минимальный отрезок цепи, способный перемещаться как единое целое независимо от остальных участков цепи под действием ВНЕШНИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ;

• Кинетический (механический) сегмент характеризует кинетическую гибкость макромолекулы, т.е. скорость конформационных изменений, обусловленную высотой активационных барьеров конформационных переходов.

• Термодинамический сегмент (сегмент Куна) – минимальный отрезок цепи, способный перемещаться как единое целое независимо от остальных участков цепи под действием ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ. Сегмент Куна характеризует термодинамическую гибкость, т.е. равновесное распределение конформеров по энергетическим уровням, обусловленное разностью их потенциальных энергий.

$$M_{(\text{кинетический сегмент})} > M_{(\text{сегмент Куна})}$$

Пример: полистирол – сегмент Куна – 8 звеньев, кинетический сегмент – 290 – 390 звеньев.

Какие свойства макромолекул описывают термодинамический и кинетический (механический) сегмент?

• Термодинамический сегмент (сегмент Куна) характеризуют способность изолированной макромолекулы сворачиваться. Чем меньше величина термодинамического сегмента, тем больше степень свернутости макромолекулы;

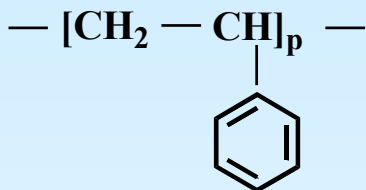
• Кинетический (механический) сегмент характеризует скорость конформационной превращений в поле внешних сил. Чем выше активационные барьеры вращения звеньев, тем больше кинетический (механический) сегмент и выше температура стеклования.

***3.1. Температура
стеклования как
фундаментальная
характеристика
полимерного тела.***

Почему температура стеклования – фундаментальная характеристика полимерного тела, определяющая области его практического применения?

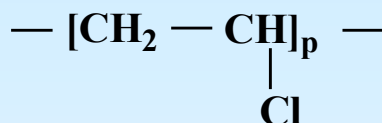
19

Типичные пластики (стекла): $T_{ст} \gg T_{комнатная}$



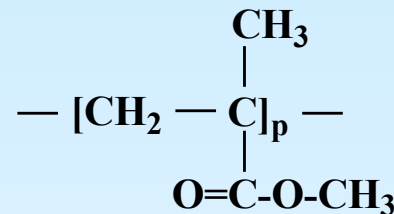
Полистирол

$$T_{ст} = +100^\circ\text{C}$$



Поливинилхлорид

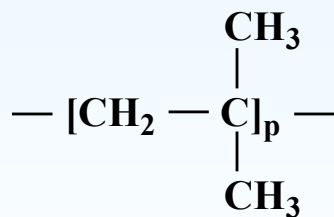
$$T_{ст} = +85^\circ\text{C}$$



Полиметилметакрилат

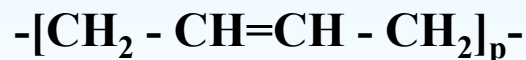
$$T_{ст} = +110^\circ\text{C}$$

Типичные каучуки (эластомеры): $T_{ст} \ll T_{комнатная}$



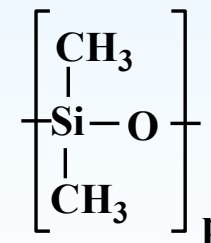
Полиизобутилен

$$T_{ст} = -73^\circ\text{C}$$



Цис-полибутадиен

$$T_{ст} = -106^\circ\text{C}$$



Полидиметилсилоксан

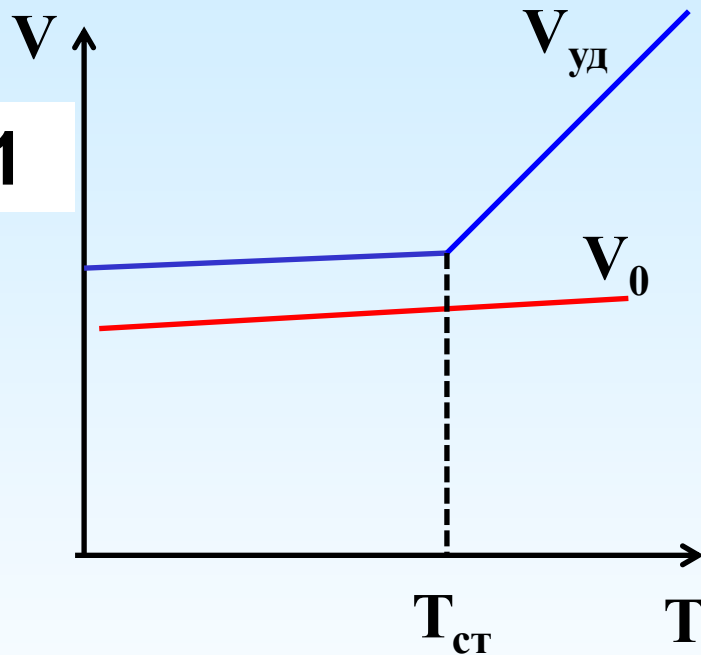
$$T_{ст} = -130^\circ\text{C}$$

***3.2. Экспериментальные
методы определения
температуры стеклования.***

Как экспериментально определить температуру стеклования?

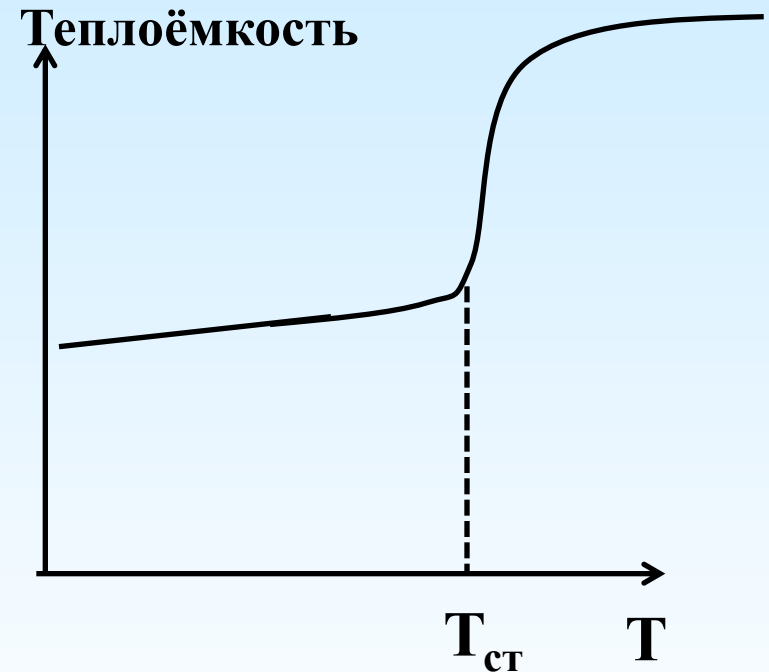
1. Термомеханический метод;
2. Измерение некоторых физических свойств (удельный объём, плотность, теплоёмкость и др. как функции температуры)

21



$$V_{уд} = \frac{V_{\text{полимер}}}{M_{\text{полимер}}} = \frac{1}{\rho}$$

$V_{уд}$ — удельный объём полимера; ρ — плотность полимера; V_0 — суммарный объём всех макромолекул; $(V_{уд} - V_0)$ — свободный объём



В высокоэластичном состоянии теплоёмкость выше, чем в стеклообразном (добавляется поступательная степень свободы для сегментов) \Rightarrow при переходе через температуру стеклования теплоёмкость претерпевает скачок.

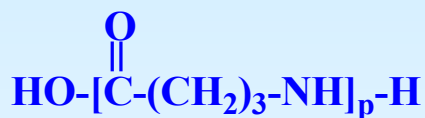
***3.3. Регулирование
положения температуры
стеклования и формы
термомеханической
кривой***

Как влияет химическая структура звена на температуру стеклования?

23

$T_{ст}$ уменьшается при:

- Увеличении свободы внутреннего вращения вокруг основной цепи;
- Уменьшении содержания в цепи полярных звеньев и групп;
- Увеличении свободного объёма (разрыхлении) материала;



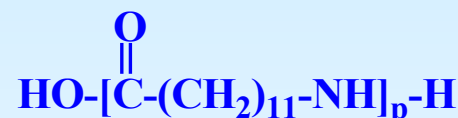
Полиамид-3

$$T_{ст} = +110 \text{ }^\circ\text{C}$$



Полиамид-6

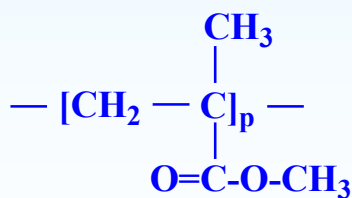
$$T_{ст} = +70 \text{ }^\circ\text{C}$$



Полиамид-11

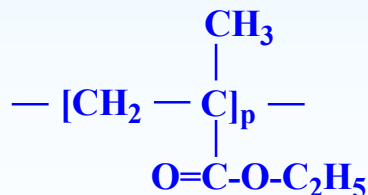
$$T_{ст} = +42 \text{ }^\circ\text{C}$$

Уменьшение доли полярных CO-NH- групп в цепи



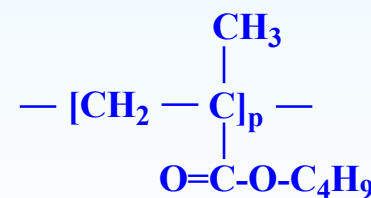
Полиметилметакрилат

$$T_{ст} = +110 \text{ }^\circ\text{C}$$



Полиэтилметакрилат

$$T_{ст} = +65 \text{ }^\circ\text{C}$$



Полибутилметакрилат

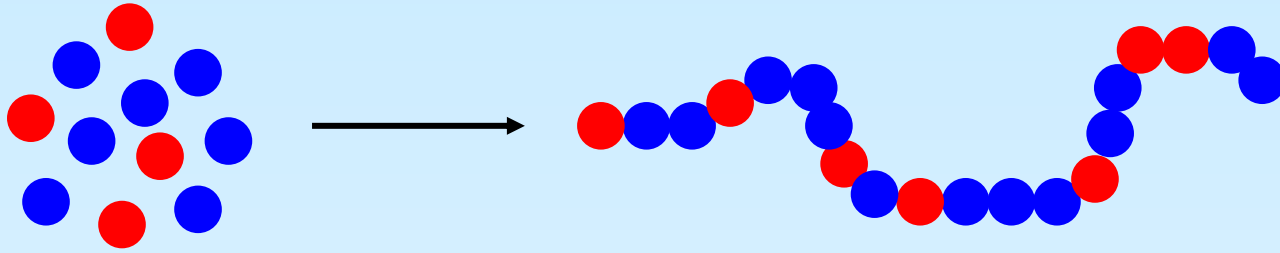
$$T_{ст} = +25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Увеличение объёма боковых заместителей \Rightarrow более «рыхлая» упаковка цепей



Что происходит с температурой стеклования при сополимеризации?

24



Два типа мономерных звеньев – M_1 и M_2

✓ *Статистические* $\sim M_1 M_1 M_2 M_1 M_2 M_2 M_1 M_1 M_1 M_2 M_1 M_1 M_2 \sim$

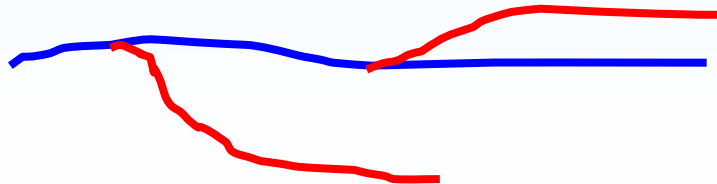
Уравнение Флори-Фокса:

$$\frac{1}{T_{ст}} = \frac{\omega_1}{T_{ст(1)}} + \frac{\omega_2}{T_{ст(2)}}$$

$T_{ст(1)}$ и $T_{ст(2)}$ – температуры стеклования соответствующих гомополимеров, ω_1 и ω_2 – весовые доли соответствующих мономерных звеньев в сополимере

✓ Блок-сополимеры $\sim M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 M_2 M_2 M_2 M_2 M_2 M_2 M_2 \sim$

✓ Привитые сополимеры



У сополимера будет две температуры стеклования на термомеханической кривой:

$T_{ст(1)}$ и $T_{ст(2)}$

Что такое пластификация и зачем она нужна?

Пластификация полимеров – это смешение полимера с низкомолекулярной жидкостью с целью понижения температуры стеклования полимера.

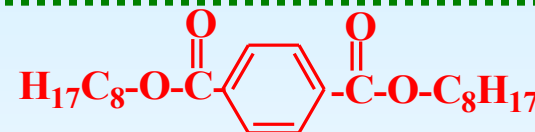
(При этом также понижается и $T_{тек}$)

Требование к пластификатору:

- Хорошая смешиваемость с полимером (хорошее сродство к полимеру);
- Низкая летучесть;
- Малый коэффициент диффузии в полимере



$$\Delta T = T_{ст} - T_{ст(пластификатор)}$$



Полярные полимеры (например, поливиниловый спирт – пластификатор – вода) | **Неполярные полимеры** (например, полистирол – пластификатор – диоктилфталат)

Механизм действия пластификатора – экранирование полярных взаимодействий в полимере

Механизм действия пластификатора – увеличение свободного объёма в полимере

Правило мольных долей

Правило объёмных долей

$$\Delta T_{ст} = k' X$$

$$\Delta T_{ст} = k'' \varphi$$

X – мольная доля пластификатора ;
 k' – константа

φ – объёмная доля пластификатора ;
 k'' – константа

$$X = \frac{N_{пласт}}{N_{пласт} + N_{звенья}}$$

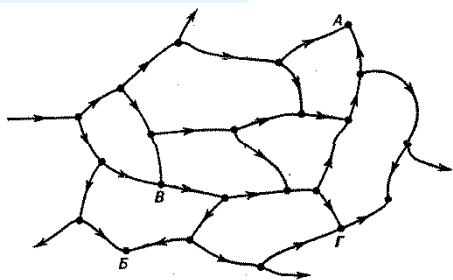
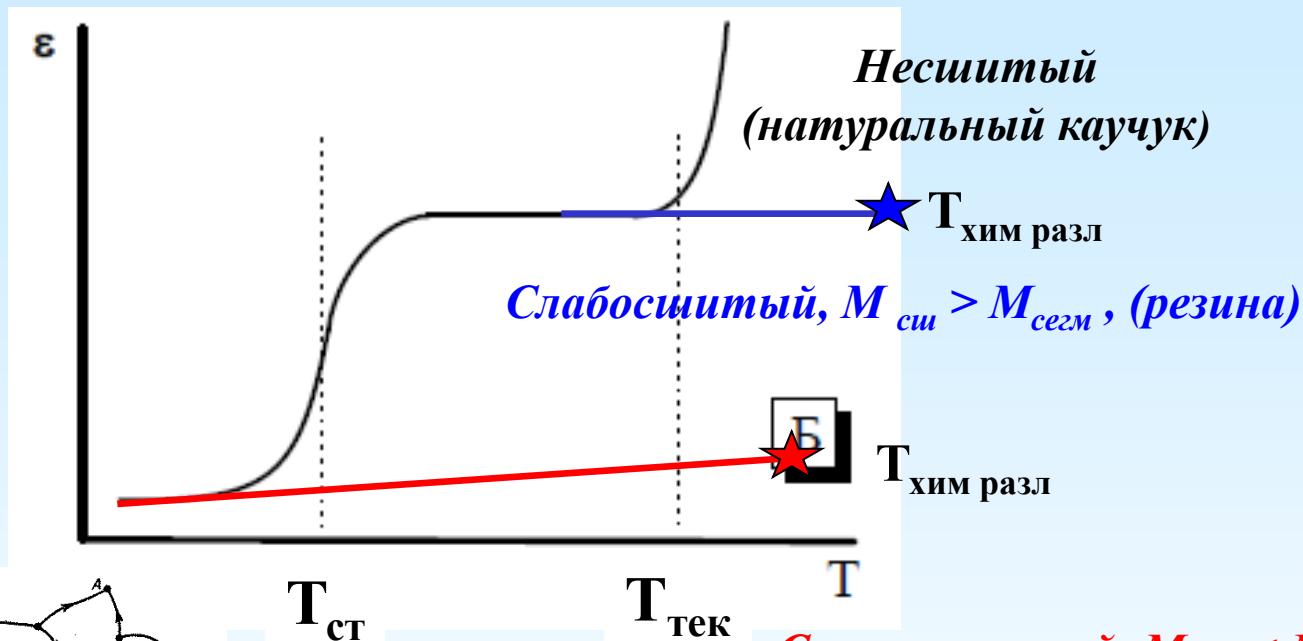
$N_{пласт}$ – число молей пластификатора; $N_{звенья}$ – число молей звеньев полимера

$$\varphi = \frac{V_{пласт}}{V_{пласт} + V_{полимер}}$$

$V_{пласт}$ – объём пластификатора; $V_{полимер}$ – объём полимера

Как можно изменить профиль термомеханической кривой в целом?

26



Сильносшитый, $M_{сш} < M_{сегм}$, (эбонит)

$T_{хим разл}$ – температура термического разложения полимера;

$M_{сш}$ – масса отрезка цепи между сшивками;

$M_{сегм}$ – молекулярная масса кинетического сегмента

Редкая сшивка

- Не влияет на $T_{ст}$;
- Предотвращает течение при $T > T_{тек}$. (т.е. делает полимер нетекучим);
- Предотвращает ползучесть (медленное течение) в области плато высокоэластичности при $T_{ст} < T < T_{тек}$