

# ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*(Лысенко Е.А.)*

***Лекция № 3.***

***Механические***

***характеристики полимерных  
материалов.***

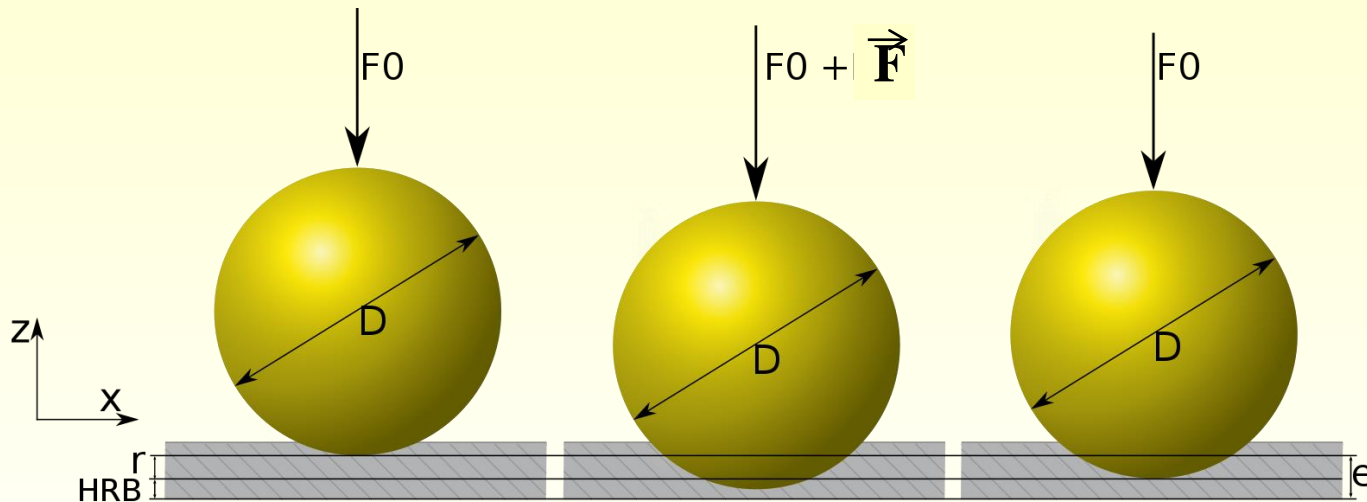
## ***3.1. Твердость.***

### 3

## Что такое твёрдость и как её измерить?

**Твёрдость** – это способность материала сопротивляться внедрению (вдавливанию) в него другого тела. Твёрдость характеризует механические свойства поверхности.

### Метод Бринелля (предложен в 1900 году)

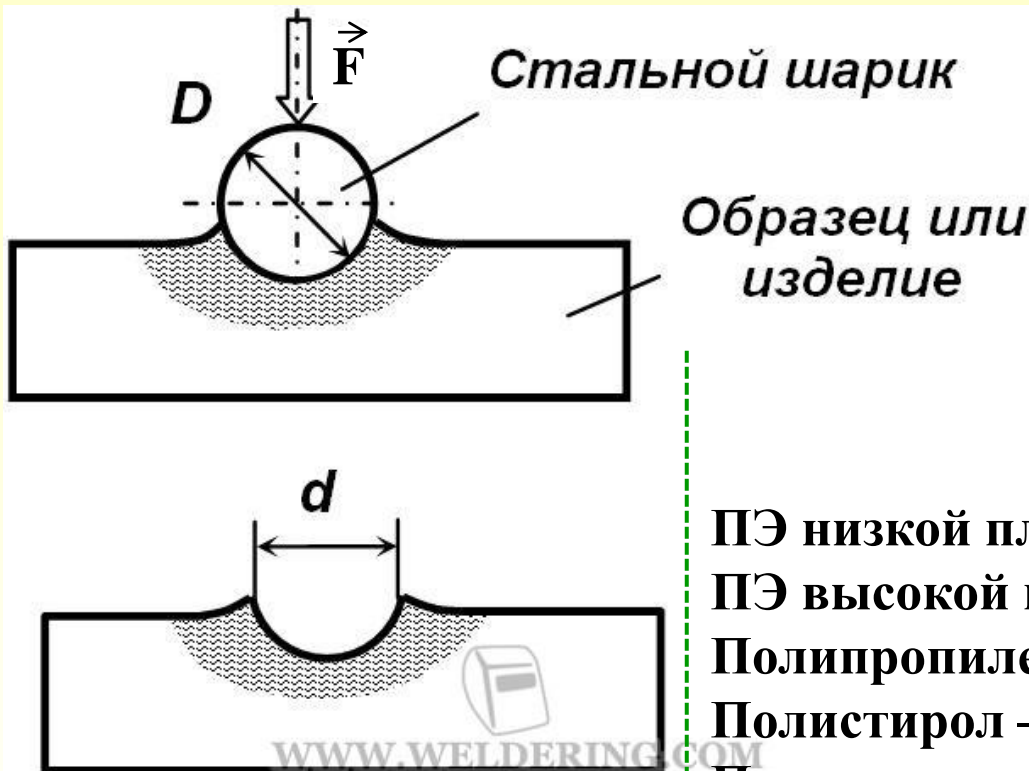


Юхан Август Бринелль  
(1849-1925)

**Метод Бринелля** – твёрдый шарик из закалённой стали (*индентор*) определенного диаметра (1, 2, 2,5 5 или 10 мм) плавно вдавливают под действием определенной постоянной силы  $F$  (50-1000 Н) в течение определенного времени в исследуемый материал. Нагрузку снимают, шарик отводят и измеряют диаметр отпечатка  $d$ . Метод применим для относительно мягких материалов (древесины, полимеров, мягких металлов).



# Как рассчитывают твёрдость и какую твёрдость имеют полимеры?



$$HB = \frac{\text{приложенная сила}}{\text{площадь поверхности отпечатка}}$$

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

$$[HB] = [H/m^2] = [Па]$$

- ПЭ низкой плотности –  $HB = 15-25$  МПа;
- ПЭ высокой плотности –  $HB = 45-60$  МПа;
- Полипропилен –  $HB = 40-70$  МПа;
- Полистирол –  $HB = 140-200$  МПа;
- Полиметилметакрилат –  $HB = 170-240$  МПа;
- Поликарбонат –  $HB = 150-160$  МПа;
- Древесина -  $HB = 30-60$  МПа;
- Алюминий =  $HB = 150$  МПа;
- Медь –  $HB = 350$  МПа;
- Нержавеющая сталь -  $HB = 2500$  МПа;
- Стекло силикатное -  $HB = 5000$  МПа

Твёрдость как универсальная механическая характеристика поверхности также определяет истираемость (износостойкость) материала – свойство материала терять массу и объем при трении о другую поверхность: чем выше твердость, тем ниже истираемость.

# Почему важно разделять жесткость ( $E$ ) и твёрдость ( $H$ ) материалов?



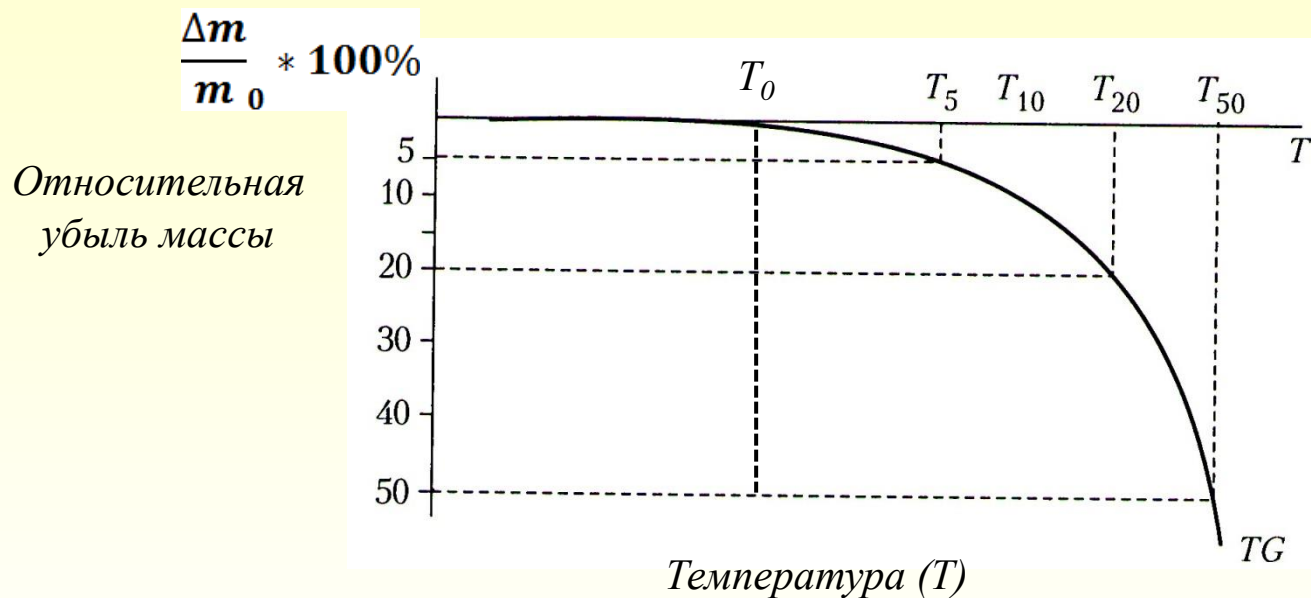
Тело подошвы — это эластомер с низкой жёсткостью — обеспечивает пружинистость подошвы, амортизирует удары и облегчает ходьбу.

Поверхность подошвы — это пластик с высокой твёрдостью — минимизирует истирание подошвы, продляет срок её эксплуатации.

## ***3.2. Термо-, тепло- и морозостойкость.***

# Что такое термостойкость и как она определяется?

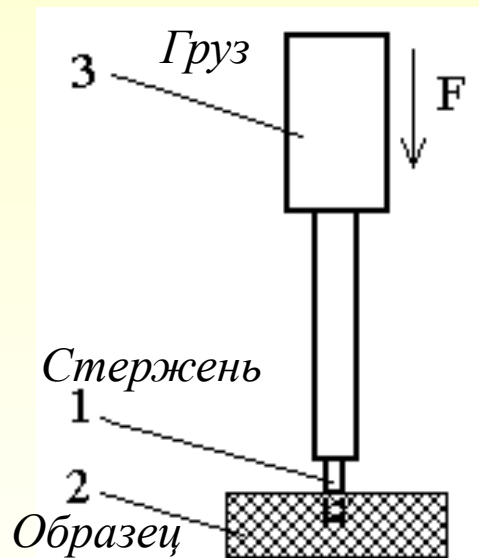
**Термостойкость** – это способность полимерного материала *сохранять свою химическую структуру при нагревании*.



Термостойкость оценивают методом термогравиметрического анализа и количественно характеризуют температурой начала потери массы  $T_0$ , или температурой, при которой наблюдается 50%-ное уменьшение массы полимера  $T_{50}$ . Термостойкость определяет верхнюю температурную границу перерабатываемости полимерного материала.

## Что такое теплостойкость по Вика?

**Теплостойкость** – это способность полимерного материала *сохранять комплекс механических свойств в определенном диапазоне при нагревании* без изменения химической структуры макромолекул. Теплостойкость определяет верхнюю предельную температуру эксплуатации данного материала.



**Теплостойкость по Вика** – это такая температура ( $T_B$ ), при которой цилиндрический стержень диаметром 1.13 мм под действием силы в 10 или 50 Н внедрится в материал на глубину 1 мм.

$$T_B < T_g \text{ (аморфный)}$$

$$T_B < T_{пл} \text{ (кристаллический)}$$



# Что такое теплостойкость по Мартенсу?

Теплостойкость по Мартенсу – это такая температура ( $T_M$ ), при которой стандартный стержень, консольно нагружаемый стандартным грузом с напряжением 5 МПа, изогнётся на определенный угол или разрушится.

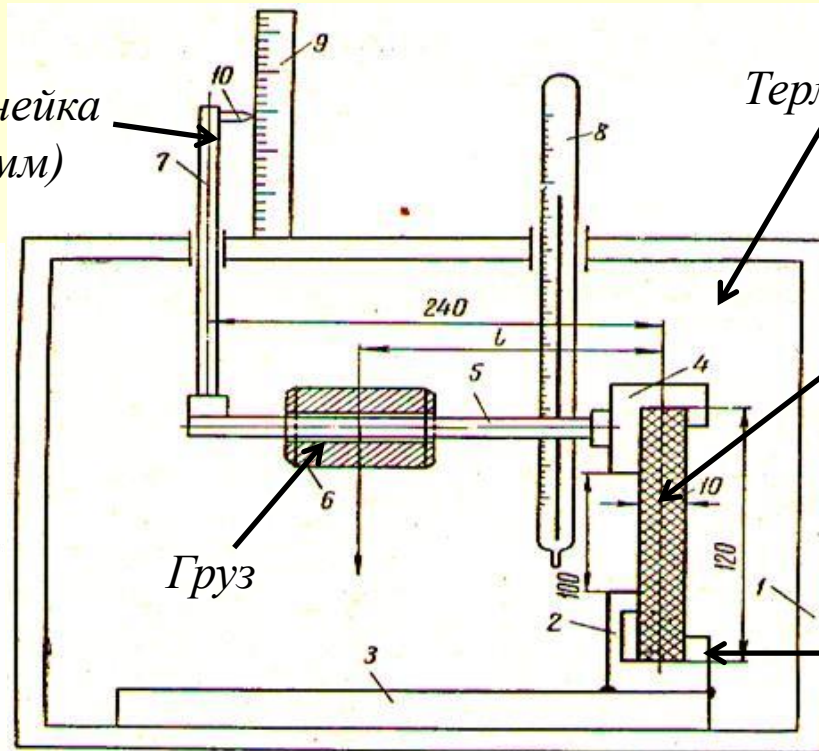
Измерительная линейка  
(отклонение – 6 мм)

Термокамера

Стержень из  
исследуемого материала

Груз

Патрон



Аппарат Мартенса для определения теплостойкости твердых электроизоляционных материалов (пластмасс)

$$T_M < T_g \text{ (аморфный)}$$

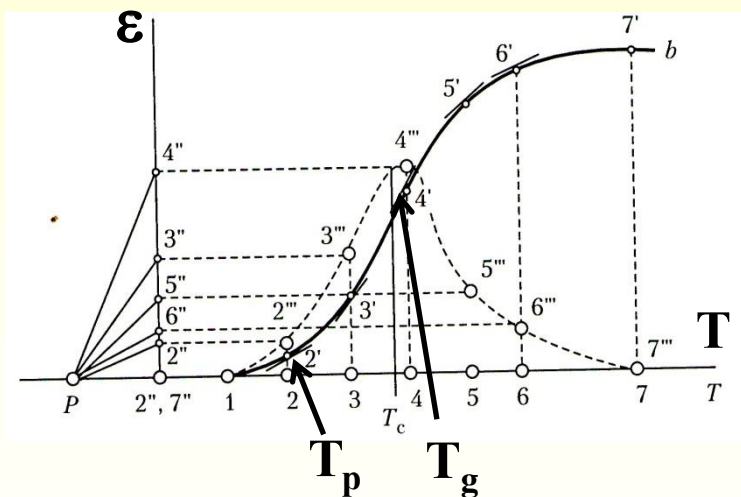
$$T_M < T_{пл} \text{ (кристаллический)}$$

# Что такое температура размягчения? В чём смысл её введения?

Общее название для  $T_B$  и  $T_M$  – температура размягчения ( $T_p$ ), которая представляет собой температуру, выше которой при нагревании *резко возрастает деформируемость образца*. Температура размягчения представляет собой не физическую, а техническую, эксплуатационную характеристику полимера как материала.

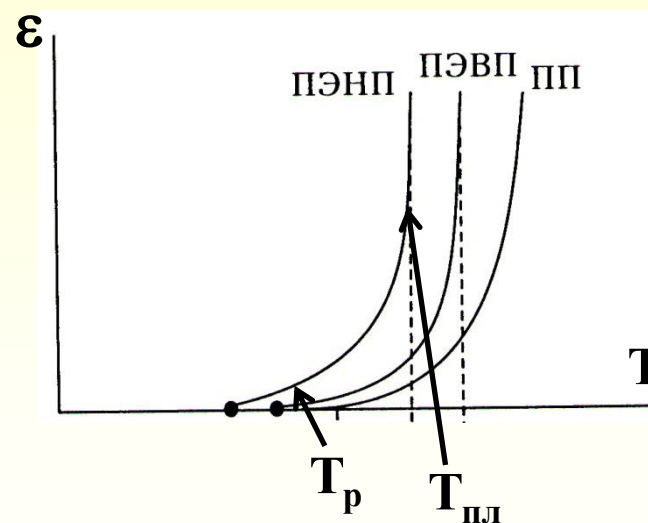
## Термомеханические кривые.

### Аморфный полимер



Полистирол:  
 $T_M = 70-80^\circ\text{C}$ ;  
 $T_B = 100-105^\circ\text{C}$ ;  
 $T_g = 100-110^\circ\text{C}$ ;

### Кристаллический полимер



Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП):  
 $T_M = 50-60^\circ\text{C}$ ;  
 $T_B = 80-100^\circ\text{C}$ ;  
 $T_g = 105-115^\circ\text{C}$ ;

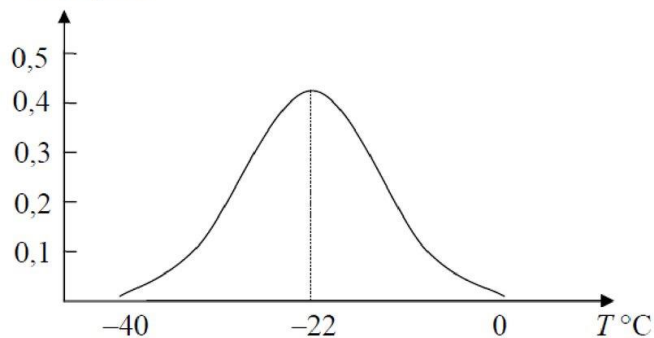
**Морозостойкость** – это способность материала сохранять комплекс полезных эксплуатационных свойств при понижении температуры.

Для стеклообразных и кристаллических полимеров - комплекс полезных свойств – это пластичность (отсутствие хрупкости). Для них морозостойкость количественно характеризуется **температурой хрупкости ( $T_{хр.}$ )**.

Для эластомеров – комплекс полезных свойств – это способность к высокоэластичной деформации. Для них морозостойкость количественно характеризуется **температурой стеклования ( $T_g$ )** (для аморфных каучуков) или температурой, при которой наблюдается значительная кристаллизация (для кристаллизующихся каучуков).

Зависимость скорости кристаллизации натурального каучука от температуры

Доля закристаллизованного каучука



Натуральный каучук (1,4-цис-полиизопрен):

$$T_{пл} = \sim +40^{\circ}\text{C};$$

$$T_{\text{макс. Крист.}} = -22 - -25^{\circ}\text{C};$$

$$T_g = -70^{\circ}\text{C};$$

*Морозостойкость натурального каучука  $\sim -25^{\circ}\text{C}$*

**Важнейшие механические характеристики  
полимерных материалов**

**Жесткость**  
*Модуль Юнга (E)*

**Деформируемость**  
*Разрывное удлинение  $\epsilon_p$*

**Прочность**  
*Предел прочности  $\sigma_{np} = \min \{ \sigma_p, \sigma_{вз}, \sigma_{рек} \}$*

**Твёрдость**  
*Твёрдость по Бринеллю (НВ)*

**Способность превращать упругую  
механическую энергию в тепловую**  
*Тангенс угла механических потерь,  $\operatorname{tg} \delta$*

**Теплостойкость**  
*По Вика ( $T_V$ ) и/или Мартенсу ( $T_M$ )*

**Ударостойкость**  
*Ударная вязкость  $a$*

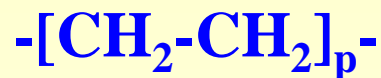
**Морозостойкость**  
 *$T_{xp}$ ,  $T_g$ ,  $T_{\text{макс.крист.}}$*

***3.2. Оценка механических  
свойств некоторых  
полимеров.***



# Какими механическими свойствами обладает полиэтилен низкой плотности (высокого давления)?

15

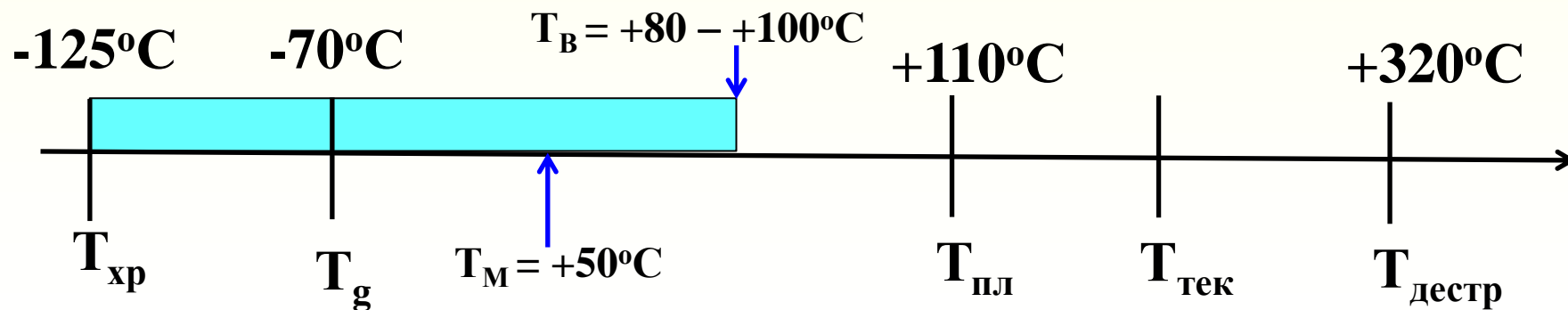


Низкая плотность ( $\rho = 0.91 - 0.935 \text{ г/см}^3$ ) из-за разветвлений;

Обозначение - ПЭНП или LDPE (полиэтилен низкой плотности или высокого давления. Молекулярная масса – 30 000 – 500 000.

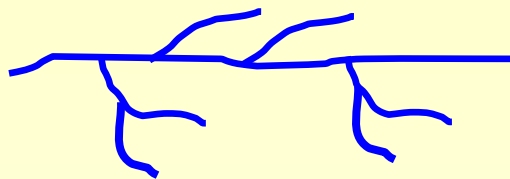
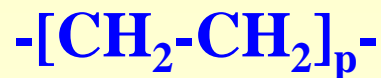
Кристаллизующийся полимер. Всегда кристаллический (из-за очень высокой скорости кристаллизации, аморфизованный полимер получить нельзя).

Степень кристалличности – около 60% (из-за разветвлений).



# Какими механическими свойствами обладает полиэтилен низкой плотности (высокого давления)?

16



*Механические характеристики при температуре  $T = +20^\circ\text{C}$ .*

$$E = 1.3 * 10^3 \text{ МПа};$$

$$\sigma_p = 12 - 16 \text{ МПа};$$

$$\varepsilon_p = 150 - 600 \text{ \%};$$

*Ударная вязкость – образец не ломается*

$$\text{tg } \delta = 0.0002 \text{ (при } 10^6 \text{ Гц)}$$

$$\text{НВ} = 15 - 25 \text{ МПа}$$

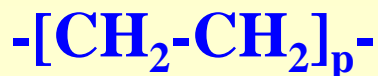
**Вывод:** полиэтилен низкой плотности – это сравнительно мягкий, хорошо тянущийся морозостойкий пластик – прекрасный упаковочный материал, хотя и не очень прочный.





# Какими механическими свойствами обладает полиэтилен высокой плотности (низкого давления)?

17

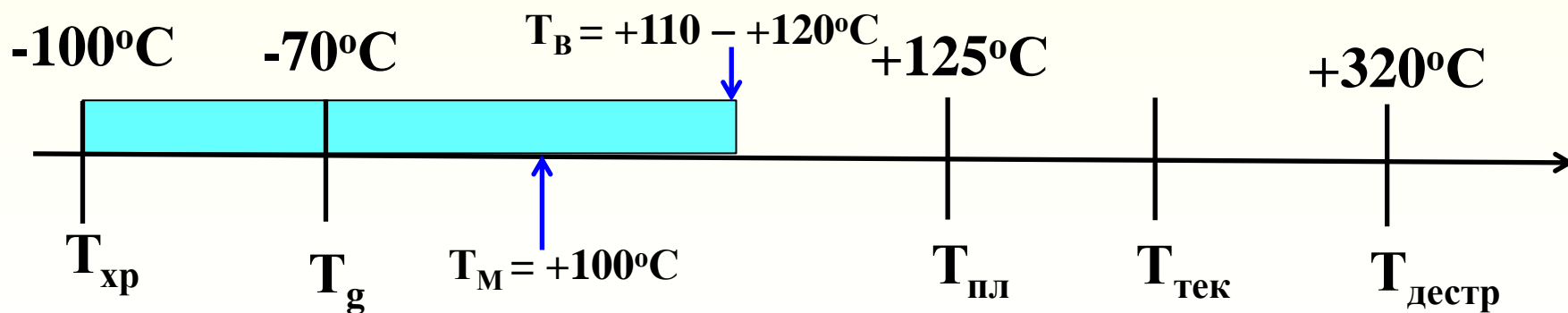


Координационно-ионная полимеризация на катализаторах Циглера-Натта при  $T = +80^\circ\text{C}$  и давлении 3 – 5 атмосфер.

Высокая плотность ( $\rho = 0.945 - 0.955 \text{ г/см}^3$ );

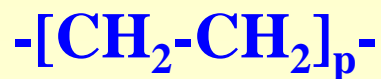
Обозначение - ПЭВП или HDPE (полиэтилен высокой плотности или низкого давления. Молекулярная масса – 50 000 – 3 500 000. Степень разветвленности – 3-6 разветвлений на 1000 атомов углерода.

Кристаллизующийся полимер. Степень кристалличности – 70-80%.



# Какими механическими свойствами обладает полиэтилен высокой плотности (низкого давления)?

18



*Механические характеристики при температуре  $T = +20^\circ\text{C}$ .*

$$E = 2.6 * 10^3 \text{ МПа};$$

$$\sigma_p = 22 - 30 \text{ МПа};$$

$$\varepsilon_p = 300 - 800 \text{ \%};$$

*Ударная вязкость – образец не ломается*

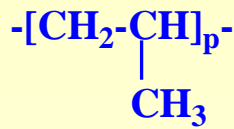
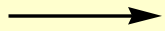
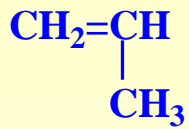
$$\text{tg } \delta = 0.0002 \text{ (при } 10^6 \text{ Гц)}$$

$$HВ = 45 - 60 \text{ МПа}$$

**Вывод:** полиэтилен высокой плотности – это значительно более жесткий, но все еще пластичный материал – прекрасно подходит для изготовления прочной плёнки и тары.



# Какими механическими свойствами обладает полипропилен?

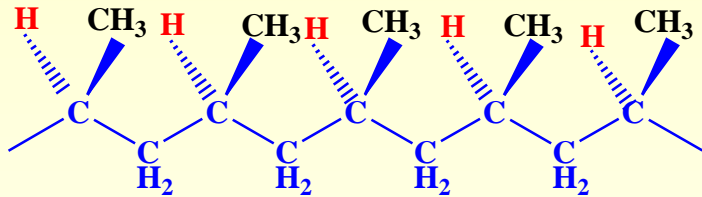


Пропилен

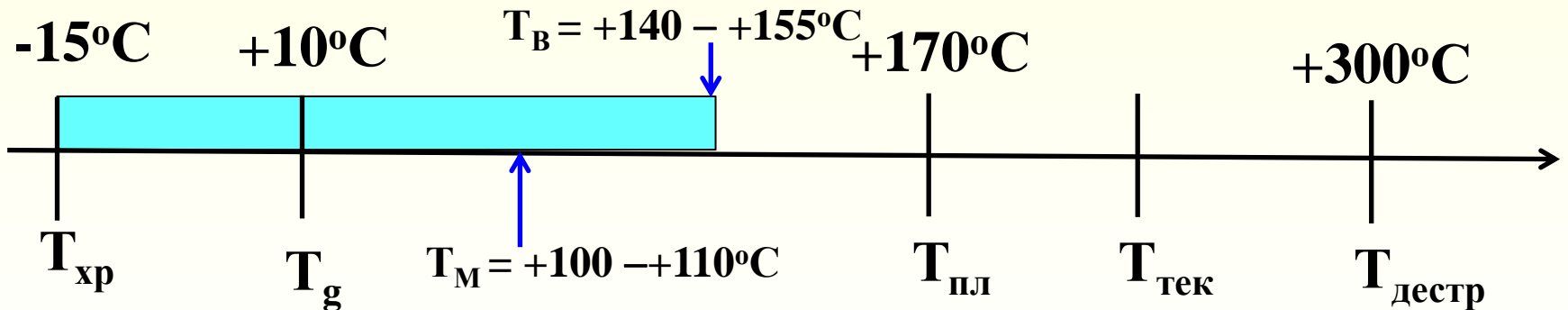
Полипропилен



Координационно-ионная  
полимеризация на катализаторах  
Циглера-Натта



Стереорегулярный, изотактический,  $\rho = 0.900 - 0.910 \text{ г/см}^3$ ), обозначение - ПП. Молекулярная масса – 60 000 – 200 000. Кристаллизуется, степень кристалличности 73-75%.



# Какими механическими свойствами обладает полипропилен?

20

Механические характеристики при температуре  $T = +20^{\circ}\text{C}$ .

$$E = 1.0 * 10^3 \text{ МПа};$$

$$\sigma_p = 30 - 35 \text{ МПа};$$

$$\varepsilon_p = 300 - 700 \%;$$

$$a = 25 - 40 \text{ кДж/м}^2$$

$$\text{tg } \delta = 0.0002 \text{ (при } 10^6 \text{ Гц)}$$

$$\text{НВ} = 40 - 70 \text{ МПа}$$

ПП по механическим свойствам похож на ПЭВП, но выше теплостойкость  $\Rightarrow$  ПП можно стерилизовать и использовать для изготовления посуды.

**Главный недостаток – низкая морозостойкость  $(-10)-(-15)^{\circ}\text{C}$ .**



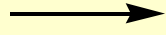
*Посуда, конструкционный материал, волокна*

# Какими механическими свойствами обладает полистирол?

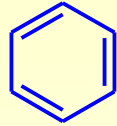
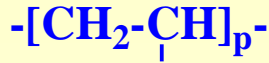
21



Стирол



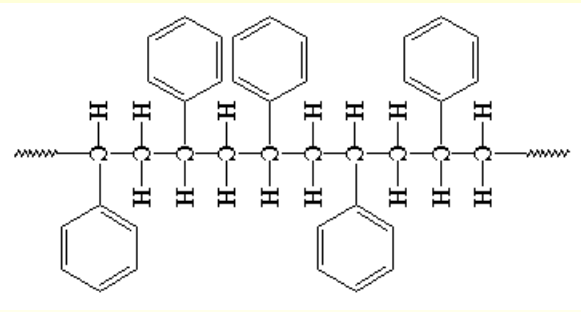
полимеризация



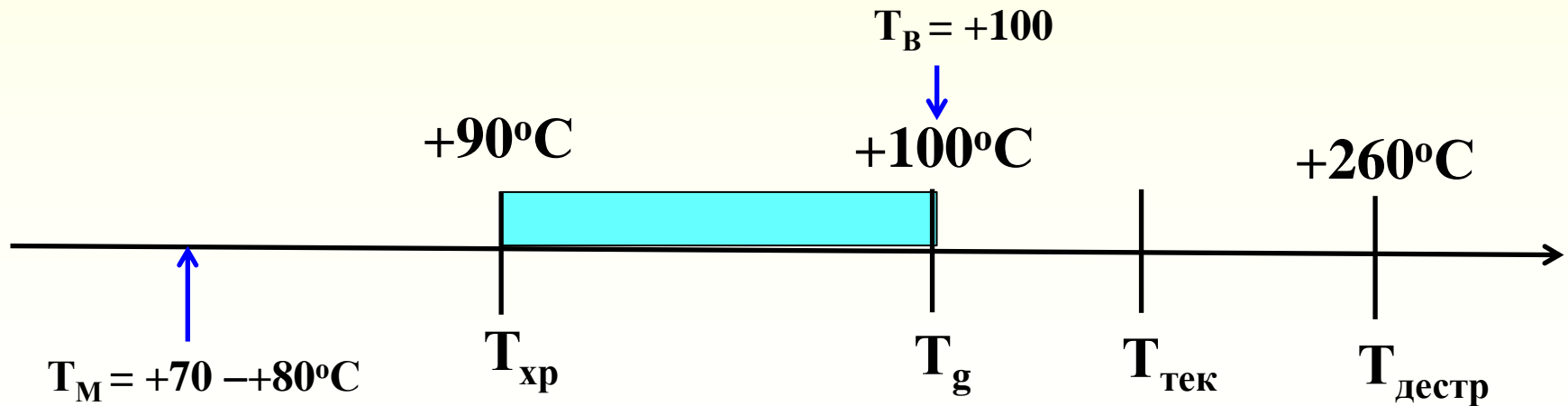
Полистирол



Радикальная полимеризация  
в массе, эмульсии, реже –  
суспензии.



Атактический,  $\rho = 1.050 \text{ г/см}^3$ , обозначение -  
ПС. Молекулярная масса – 80 000 – 100 000.  
Аморфный.



## **Какими механическими свойствами обладает полистирол?**

*Механические характеристики при температуре  $T = +20^{\circ}\text{C}$ .*

$$E = 1.5 * 10^3 \text{ МПа};$$

$$\sigma_p = 40 - 45 \text{ МПа};$$

$$\varepsilon_p = 1 - 3 \%;$$

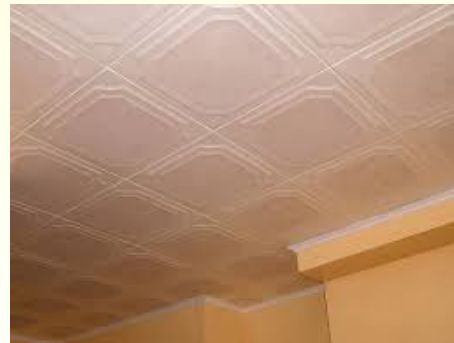
$$a = 2 - 3 \text{ кДж/м}^2$$

$$\text{tg } \delta = 0.0001 \text{ (при } 10^6 \text{ Гц)}$$

$$HВ = 140 - 200 \text{ МПа}$$

*ПС по механическим свойствам - жесткий, твердый, достаточно прочный прозрачный пластик, с хорошими теплоизоляционными и электроизоляционными свойствами*

**Главный недостаток – ХРУПКОСТЬ.**



*В чистом виде применение ПС ограничено: одноразовая посуда и материалы, не испытывающие ударных нагрузок (теплоизоляция, декорирование, розетки и др.)*

- 1) Важными характеристиками полимерных материалов являются твёрдость (НВ), термостойкость ( $T_0$ ) теплостойкость ( $T_B$  и  $T_M$ ) и морозостойкость ( $T_{xp}$   $T_g$  и др.). Твёрдость характеризует свойство поверхности сопротивляться внедрению другого тела. Термостойкость определяет верхнюю температуру переработки данного полимера. Теплостойкость и морозостойкость характеризуют способность полимерных материалов сохранять определённый комплекс механических свойств при повышении или понижении температуры.
- 2) Ряд важнейших промышленных полимеров (ПП, ПС и др.) имеют серьёзные недостатки (хрупкость, низкая морозостойкость и др.), существенно ограничивающие возможности их эксплуатации в чистом виде.