

Владимирский государственный университет

Б. А. КУХТИН Е. С. ПИКАЛОВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ИХ РАСПЛАВОВ**

Учебное пособие

Владимир 2023

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Б. А. КУХТИН Е. С. ПИКАЛОВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ИХ РАСПЛАВОВ**

Учебное пособие



Владимир 2023

УДК 541.64
ББК 24.7
К95

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор
зав. кафедрой химических технологий
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Ю. Т. Панов

Кандидат технических наук, доцент
доцент кафедры химии
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
В. А. Кузурман

Кандидат технических наук
генеральный директор ООО «Баромембранная технология»
А. А. Поворов

Издается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Кухтин, Б. А. Физико-химические исследования полимер-
K95 ных материалов и их расплавов : учеб. пособие / Б. А. Кухтин,
Е. С. Пикалов ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. –
Владимир : Изд-во ВлГУ, 2023. – 87 с. – ISBN 978-5-9984-1805-1.

Рассматриваются современные физико-химические методы исследования твердых полимеров и их расплавов. Наряду с теоретическими основами методов дано описание методик и установок, применяемых для исследования рассматриваемых систем в лабораторных и производственных условиях.

Предназначено для студентов вузов направлений подготовки 18.03.01 «Химическая технология» (бакалавриат), изучающих дисциплину «Физическая химия», и 18.04.01 «Химическая технология» (магистратура) при проведении научно-исследовательских работ.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Ил. 31. Табл. 5. Библиогр.: 19 назв.

УДК 541.64
ББК 24.7

ISBN 978-5-9984-1805-1

© ВлГУ, 2023

ВВЕДЕНИЕ

Технический прогресс в производстве полимерных материалов невозможен без экспериментальных исследований, которые требуют знаний различных кинетических данных и физико-химических параметров реагирующих фаз. Особый интерес вызывают физические характеристики жидких полимерных систем, которые находятся во взаимосвязи с составом и состоянием рассматриваемых фаз.

Возрастающие требования современной техники к полимерным материалам обуславливают необходимость строго обоснованного выбора метода исследования и особенностей его экспериментального осуществления. Необходимо правильно интерпретировать результаты лабораторного эксперимента для последующего их использования в производственных условиях. Внедрение в производство научных разработок и технических достижений тем успешнее, чем выше теоретическая и методическая подготовка будущих инженеров. Большое значение приобретает умение не только воспринять теоретические данные и методики физико-химических исследований, но и приспособить их к специфическим условиям заводской практики.

Эта специфика в значительной мере связана со сложностью полимерных систем, с различной природой взаимодействующих фаз. Таким образом, более полная научная информация о природе таких фаз становится необходимой как для теоретического обоснования хода процессов, так и для их широкого применения на практике. Опыт использования известных физико-химических данных в практике производства полимерных материалов, знание современных методов исследований – важные условия успешного внедрения в промышленность поисковых научно-исследовательских работ.

В учебном пособии наряду с измерениями таких структурно-чувствительных характеристик, как плотность и вязкость, довольно широко представлены методики изучения поверхностных явлений. Рассматриваются методы кинетических измерений и определения характеристик массопереноса.

Глава 1. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1. Общие сведения о полимерных материалах

Полимерными материалами называют одно- или многокомпонентные системы, основу которых составляют высокомолекулярные соединения, чьи макромолекулы состоят из большого числа повторяющихся группировок, или мономерных звеньев, соединенных между собой химическими связями.

В зависимости от строения макромолекулы различают три группы полимеров:

1) *линейные полимеры* с открытой цепью или вытянутыми в линию последовательными циклами. Полимеры этой группы отличаются невысокой прочностью, легко плавятся или растворяются в органических растворителях;

2) *разветвленные полимеры* с линейными макромолекулами, имеющими короткие ответвления. Такие полимеры менее эластичны, при нагревании размягчаются, но плавятся с трудом, а в растворителях лишь набухают;

3) *сетчатые (пространственные) полимеры*, которые образуются в результате сшивания линейных открытых и разветвленных макромолекул в трехмерные сетчатые структуры при помощи поперечных связей (мостиков). Эти полимеры отличаются преимущественно кристаллической структурой, не плавятся, не растворяются и в редких случаях способны к набуханию в некоторых растворителях.

По химическому составу различают *гомополимеры*, которые содержат одинаковые мономерные звенья, и *сополимеры*, которые содержат в макромолекулах несколько типов мономерных звеньев. Полимеры, содержащие в главной цепи макромолекулы одинаковые атомы, называют *гомоцепными*, а содержащие разные атомы – *гетероцепными*.

По происхождению различают *полимеры природные* (например, белки); *искусственные*, которые получают химической переработкой из природных; и *синтетические* (например, ацетилцеллюлоза), которые получают из мономеров или низкомолекулярных полимеров (олигомеров) путем реакций полимеризации или поликонденсации. Под **полимеризацией** понимают процесс соединения однородных молекул

мономера в макромолекулу полимера с тем же элементарным составом без побочных продуктов. Различают два вида полимеризации:

- *цепную полимеризацию*, происходящую под действием температуры и давления в присутствии катализаторов с образованием активированных молекул мономера, которые присоединяют неактивированные молекулы с сохранением реакционной активности. Цепной полимеризацией получают полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид и другие материалы;

- *ступенчатую полимеризацию*, которая происходит за счет перемещения атомов в молекуле мономера и сопровождается последовательным объединением мономеров в димеры, тримеры и т. д. Промежуточные продукты полимеризации отличаются устойчивостью и могут быть выделены на нужной стадии. Меняя температуру процесса, можно регулировать степень полимеризации. Ступенчатой полимеризацией получают полиуретаны, полиэфирные смолы, полиформальдегид и др.

Полимеризацию в промышленных условиях проводят следующими методами:

- в массе (блочный метод), когда исходные мономеры находятся в жидкой фазе в неразбавленном состоянии;

- растворе с применением инертного растворителя, в котором растворяется мономер, а образующийся полимер остается в растворе с получением лака или клея либо выпадает в осадок, который отфильтровывают, промывают и сушат;

- эмульсии (эмульсионная полимеризация), в которой основной фазой является вода, а дисперсными фазами – мономер, инициатор и эмульгатор. При этом мономер нерастворим или плохо растворим в воде;

- суспензии (суспензионная полимеризация), при которой мономер диспергируется в воде, а инициаторы растворимы в мономере, но нерастворимы в воде.

Поликонденсацией называют образование полимера линейной или пространственной структуры при взаимодействии двух и более различных мономеров с выделением низкомолекулярных побочных продуктов реакции (воды, углекислого газа, аммиака и т. п.). Поликонденсацию в промышленных условиях проводят в растворе, расплаве

или при непосредственном взаимодействии мономеров. Методом поликонденсации получают полиэферы (например, полиэтилентерефталат), полиамиды, полиуретаны, поликарбонаты и др.

Кроме того, для синтеза синтетических полимеров применяют *сополимеризацию*, т. е. совместную полимеризацию разнородных мономеров с получением макромолекул с упорядоченным (регулярные сополимеры) или беспорядочным (нерегулярные сополимеры) расположением структурных звеньев. Отдельно рассматривают *блок-сополимеры*, или *линейные сополимеры* с регулярно или статистически чередующимися гомополимерными блоками.

При синтезе полимеров или для производства из них изделий в их состав зачастую вводят добавки различного назначения, которые позволяют облегчить их переработку (технологические свойства) или модифицировать свойства продукции (эксплуатационные свойства).

К основным функциональным добавкам относят:

- *пластификаторы*, которые придают эластичность и пластичность при переработке полимеров, ведут к уменьшению температуры формования и плавления, повышению морозостойкости изделий;
- *стабилизаторы* (в первую очередь светостабилизаторы и антиоксиданты), которые повышают устойчивость полимеров к внешним воздействиям и препятствуют фотодеструкции, термодеструкции, термоокислительной деструкции и другим процессам, снижающим эксплуатационные характеристики полимеров;
- *антипирены*, которые снижают горючесть полимеров;
- *наполнители*, которые уменьшают усадку при формовании, повышают прочность и в зависимости от природы добавки могут в широких пределах менять свойства изделий. Наполнители также позволяют снизить расход полимера и уменьшить стоимость изделий;
- *антистатика*, которые позволяют избавиться от характерного для всех полимеров статического эффекта;
- *антифрикционные добавки*, снижающие коэффициент трения и износ изделий;
- *отвердители и катализаторы*, ускоряющие переход полимера в твердое состояние;
- *вспенивающие добавки*, необходимые для производства пенопластов и других газонаполненных пластмасс;

- *пигменты*, которые придают полимерам различные цвета и оттенки, могут влиять на их оптические характеристики.

Широкие возможности по модификации технологических и эксплуатационных свойств позволяют существенно менять значения свойств полимеров, придавать им новые свойства и получать композиционные материалы, в которых полимеры преимущественно выступают в качестве связующих.

Полимерная основа композиций для производства полимерных материалов и изделий из них представляет собой индивидуальный полимер, различные сополимеры или смеси из различных полимеров.

Эксплуатационные и технологические свойства полимерных материалов существенно зависят от состояния и специфических свойств составляющих полимерную фазу высокомолекулярных соединений и в первую очередь от их структуры и степени неоднородности по молекулярным массам, так называемой полидисперсности полимера.

На начальных стадиях формования изделия из пластмассы молекулы полимера практически всегда имеют линейную или разветвленную структуру. Если эта структура сохраняется и после формования, пластмасса может многократно при нагревании возвращаться в вязкотекучее состояние. Материалы, обладающие этим свойством, называют *термопластичными* или *термопластами*. К их числу относятся такие известные пластики, как полиэтилен, полистирол, полиамиды и поликарбонаты. Если же в процессе формования изделия происходит сшивка макромолекул и полимер, твердея, приобретает сетчатое строение, то такую пластмассу уже нельзя вернуть в вязкотекучее состояние нагреванием или растворением. Эти пластмассы называют *терморезактивными* или *реактопластами*. Среди них – пластики на основе феноло-формальдегидных, алкидных, эпоксидных и других смол.

По использованию и назначению полимерные материалы делят:

- на пластические массы (пластмассы, пластики);
- полимерные композиционные материалы;
- эластомеры (каучуки и резина);
- химические волокна;
- лакокрасочные материалы, полимерные покрытия и пленки;
- клеи и герметики.

Особые свойства полимерных материалов:

- малая плотность и, как следствие, высокий условный показатель прочности, т. е. отношение временного сопротивления на разрыв к плотности (σ_p / ρ), превышающий аналогичный показатель для различных сортов стали;
- стойкость к агрессивным средам, влаге, атмосферному и радиационному воздействиям;
- низкая теплопроводность и сравнительно невысокая теплоустойчивость;
- высокие диэлектрические характеристики;
- прозрачные материалы на основе органических полимеров имеют специфические оптические свойства, способные пропускать лучи света в широком диапазоне волн, в том числе ультрафиолетовые. От силикатного стекла они отличаются меньшей хрупкостью, но значительно более низкой температурой размягчения;
- склонность к старению, т. е. деструкции, под действием внешних факторов (ультрафиолета, кислорода, влаги, температуры, различных излучений и др.) с течением времени. Старение приводит к ухудшению внешнего вида, снижению эксплуатационных свойств и является причиной ограниченного количества циклов переработки для термопластичных полимеров.

1.2. Фазовые и физические состояния полимеров

Полимеры могут находиться в двух агрегатных состояниях: твердом и жидком, но не могут существовать в газообразном состоянии из-за больших размеров макромолекул, для которых характерны очень большие силы межмолекулярного взаимодействия.

Полимеры могут существовать в кристаллическом, жидкокристаллическом и аморфном фазовых состояниях, различающихся степенью упорядоченности частей макромолекул в структуре полимера. При этом кристаллическое состояние характерно для твердого агрегатного состояния вещества, которому присущи равновесность и трехмерная периодичность в расположении элементов микроструктуры полимера (дальний порядок). Дальний порядок приводит к анизотропии, т. е. различию макроскопических свойств в разных направлениях

внутри кристаллического вещества. Жидкие кристаллы образуют промежуточную фазу (мезофазу) между твердым и жидким состояниями и состоят из удлиненных макромолекул, что придает им как анизотропию свойств, характерную для твердых веществ, так и текучесть, характерную для жидкостей. Аморфному состоянию присущи неравновесность и отсутствие дальнего порядка, что, в свою очередь, характерно как для жидкого (расплавы и растворы), так и для твердого (стеклообразного) агрегатных состояний. В связи с отсутствием дальнего порядка в расположении частиц полимеры в аморфном состоянии *изотропны*, т. е. их макроскопические свойства в отсутствии внешних воздействий не зависят от направления. При этом следует отметить, что для аморфных тел устойчивым состоянием является жидкость, поэтому все твердые аморфные тела *метастабильны*, т. е. существуют при небольших внешних воздействиях, и могут рассматриваться как переохлажденные жидкости. Твердое аморфное состояние у полимеров наблюдается при потере подвижности части сегментов макромолекул. В то же время другая часть сегментов макромолекул сохраняет некоторую свободу перемещения, что является основной причиной большой деформации стеклообразных полимеров (полимерных стекол) при приложении к ним значительных усилий.

Существование твердых аморфных тел объясняется тем, что кристаллизация требует определенной переупаковки молекул, которая может быть затруднена кинетически, если молекулы громоздки, как в случае полимеров, а скорость охлаждения слишком велика. Характерная особенность аморфных полимеров – способность макромолекул образовывать различного рода агрегаты. Структурные превращения данных агрегатов как правило затруднены, но могут быть ускорены нагреванием или введением пластификаторов.

Кристаллическая и аморфная фазы в полимере находятся в состоянии термодинамического равновесия:

аморфная фаза ↔ кристаллическая фаза.

Содержание кристаллической фазы в полимере характеризуется степенью кристалличности полимера, т. е. величиной, показывающей, какая часть полимера (по массе или объему) входит в состав кристаллической фазы. Кристаллическая фаза в полимерах никогда не распространяется на весь объем, для отдельных полимеров степень кристалличности может достигать 0,75 – 0,90 %.

Процесс изменения взаимного расположения сегментов и полимерных макромолекул в целом при изменении температуры называют **фазовым переходом**; он приводит к изменению объема, внутренней энергии, энтальпии и отражается на значениях механических свойств. При этом различают *фазовые переходы I рода*, которые сопровождаются выделением или поглощением тепла, и *фазовые переходы II рода*, при которых не наблюдается поглощения или выделения тепла, но происходит скачкообразное изменение теплоемкости, или изобарическое расширение.

Полимеры имеют достаточно высокие температуры фазовых переходов. Для большинства полимеров характеристикой такого перехода является так называемая температура размягчения, при которой в процессе нагревания резко возрастает деформируемость полимера. У кристаллических полимеров с высокой степенью кристалличности температура размягчения совпадает с температурой плавления.

При нагревании тепловое движение макромолекул интенсифицируется и расстояние между ними увеличивается, а равновесие фазового перехода смещается влево, поэтому степень кристалличности полимера при нагревании уменьшается. При обычных скоростях охлаждения расплав затвердевает аморфно, если подвижность частиц жидкости достаточно ограничена, чтобы предотвратить кристаллизацию. У типичных стеклообразующих полимерных расплавов это условие выполняется благодаря высокой вязкости. При дальнейшем охлаждении вязкость метастабильной жидкости быстро нарастает и достигает значений, при которых расплав затвердевает. Аморфно затвердевать могут и обычно кристаллизующиеся жидкости, если их охлаждать с большой скоростью.

Различают три физических состояния аморфных полимеров: стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее (пластическое). Физические состояния полимеров связаны взаимными обратимыми переходами, которые происходят в определенных интервалах температур:

стеклообразное \leftrightarrow (T_c) высокоэластичное \leftrightarrow (T_T) вязкотекучее.

Температурные интервалы перехода от стеклообразного состояния к высокоэластичному и от последнего – к вязкотекучему получили названия *температуры стеклования* (T_c) и *температуры текучести* (T_T) соответственно. При температуре стеклования тепловой энергии становится достаточно для перемещения части сегментов полимерных

макромолекул из одного положения в другое, и наступает так называемая сегментальная подвижность макромолекул. У линейных полимеров температура стеклования увеличивается с ростом молекулярной массы, а у пространственных полимеров повышается с увеличением степени (плотности) сшивания.

В высокоэластичном состоянии полимерные макромолекулы стремятся к различным конфигурациям в расположении сегментов (конформациям) между двумя крайними конформациями – полным распрямлением и полным скручиванием макромолекул. Сравнительная легкость принятия макромолекулами различных конформаций под нагрузкой объясняет высокие деформации полимеров в высокоэластичном состоянии. При этом после снятия нагрузки деформация исчезает за счет теплового перемещения сегментов макромолекул к исходным типам конформаций. Возврат к исходной конформации объясняется тем, что времени механического воздействия недостаточно для принятия макромолекулой конформации, равновесной для данных условий.

При температуре текучести вязкость полимеров уменьшается настолько, что при заданном режиме нагружения развиваются значительные необратимые деформации. Температура текучести зависит от химической природы полимера, а в пределах полимергомологического ряда возрастает с повышением молекулярной массы. У относительно низкомолекулярных соединений температура текучести совпадает с температурой стеклования, поскольку для высокоэластичного положения необходима значительная длина макромолекул, которая возможна только при высокой молекулярной массе. В связи с этим у гибкоцепных полимеров высокоэластичное состояние может наблюдаться уже при комнатной температуре.

У кристаллических полимеров температура текучести практически совпадает с температурой плавления, которая соответствует переходу из кристаллической фазы в аморфную, однако температура кристаллизации всегда несколько ниже температуры плавления. У кристаллических полимеров с большой молекулярной массой температура текучести выше температуры плавления, поэтому такие полимеры в интервале между этими температурами переходят в аморфное состояние, но сохраняют твердое агрегатное состояние и только при достижении температуры текучести переходят в вязкотекучее состояние. Отвержденные и сетчатые полимеры не способны переходить в вязкотекучее состояние.

В вязкотекучем состоянии полимер представляет собой жидкость и способен необратимо течь под действием небольших внешних напряжений, т. е. проявлять пластическую деформацию. При течении происходит перемещение макромолекул относительно друг друга, и деформация может развиваться практически неограниченно.

В связи с этим во время переработки в изделие полимер находится в вязкотекучем (реже высокоэластичном) состоянии, а в процессе эксплуатации – в стеклообразном или высокоэластичном.

Стоит учитывать, что фазовые переходы оказывают влияние на показатели теплофизических, электрических и оптических свойств полимеров.

1.3. Растворимость и растворы полимеров

Методом перевода полимера в жидкое состояние альтернативным плавлению является его растворение, которое в ряде случаев применяется для получения изделий из термонестабильных полимеров, температура плавления которых близка по значению к температуре термодеструкции. Кроме того, растворы полимеров применяют в лакокрасочной промышленности, для получения полимерных покрытий, в производстве полимерных клеев, герметиков и др.

Растворы полимеров представляют собой термодинамически устойчивые однородные молекулярно-дисперсные смеси полимеров и низкомолекулярных жидкостей (растворителей). Взаимодействие полимера с растворителем происходит в определенной последовательности. Вначале молекулы растворителя проникают между молекулами полимера, так как обладают меньшими размерами и более высокой подвижностью. В результате в полимере нарушаются межмолекулярные связи и происходит раздвижение полимерных цепей, пространство между которыми заполняется молекулами растворителя. Данный процесс называют *набуханием*; он приводит к увеличению полимера в объеме. Длительность набухания повышается с ростом молекулярной массы полимера. Набухание полимера может быть ограниченным и неограниченным. При *ограниченном набухании* устанавливается равновесие между набухшим полимером и раствором, которое остается неизменным при постоянной температуре. *Неограниченное набухание* пе-

переходит в растворение, которое представляет собой отдаление полимерных цепей друг от друга с образованием истинного раствора (раствор, в котором сплошной фазой является растворитель, а дисперсной фазой – молекулы полимера; характеризуется однородностью и устойчивостью при данных условиях). Неограниченное набухание характерно для линейных аморфных полимеров при невысокой степени полимеризации и высоком сродстве с растворителем. Ограниченное набухание характерно для полимеров с сильным межмолекулярным взаимодействием, сшитой структурой и низким сродством с растворителем.

Растворы полимеров могут быть *разбавленными*, в которых расстояние между полимерными цепями намного превышает их длину, и *концентрированными*. С увеличением концентрации раствора повышается вероятность столкновений между молекулами полимера, которые приводят к образованию узлов зацепления и межмолекулярному взаимодействию (так называемых ассоциатов и флуктуационных сеток). Одна и та же молекула полимера может разными участками взаимодействовать с несколькими другими молекулами полимера. Поэтому чем выше концентрация полимерного раствора, тем ниже его вязкость. Кроме того, чем выше концентрация полимерного раствора, тем в большей степени он проявляет свойства неньютоновской жидкости (в том числе эффект Вайсенберга).

Ассоциаты полимерных цепей представляют собой непрочные образования, они могут распадаться в одном месте и образовываться в другом. Ассоциат распадается, если энергия теплового движения молекул превышает энергию межмолекулярного взаимодействия. Размеры и время существования ассоциатов повышаются с ростом концентрации и понижением температуры. Поэтому при высоких концентрациях и низких температурах со временем происходит расслоение раствора на две фазы.

Кроме растворов при взаимодействии полимера с растворителем может образоваться студень (гель). Причины образования студня: высокая концентрация полимера; ограниченное набухание полимера в данном растворителе; понижение температуры; полимеризация или результат реакции сшивания в присутствии растворителя (например, отверждение реактопласта). Процесс образования студня называют *гелеобразованием*, *застудневанием* или *желатинированием*. Студень

представляет собой эластичную нетекучую массу, в которой полимерные цепи образуют подвижную пространственную структуру, а между ними находится растворитель (студни могут содержать до 99 % растворителя). Со временем происходит выделение растворителя из студня (*синерезис*), приводящее к повышению хрупкости пространственной структуры студня. Данный процесс происходит до установления равновесия при данной температуре.

Взаимодействие полимера с тем или иным растворителем определяется следующими факторами:

1) в первую очередь сродством полимера и растворителя, которое можно сформулировать принципом «подобное растворяется в подобном»: полимер и растворитель должны быть сходны по химическому составу, т. е. содержать одни и те же функциональные группы (полимеры хорошо растворяются в своих мономерах, галогенсодержащие полимеры – в галогенсодержащих растворителях и т. д.) или структурные элементы. Наибольшее сродство (подобие) между полимером и растворителем наблюдается, когда их молекулы обладают сходной полярностью. Полярность молекулы определяется полярностью связей, а также симметричностью и частотой расположения полярных групп в молекуле. Связь между одинаковыми атомами, например H_2 , неполярна, связи между разными атомами могут быть полярны и неполярны – все зависит от сродства к электрону (чем меньше энергии нужно атому для присоединения электрона, тем у него выше сродство) атомов, чем она больше отличается у атомов, тем более полярной будет связь между ними. У симметрично построенных молекул (H_2 , CH_4 , CO_2 , CCl_4) связи будут неполярными, а у асимметрично построенных молекул (NH_3 , H_2O , SO_2 , NO_2) – полярными, т. е. такие молекулы будут иметь электрический заряд (дипольный момент). Алифатические углеводороды (не содержат ароматических связей), в том числе полимерные, будут неполярными. Наличие групп $-OH$, $-COOH$, $-CN$, $-CCl$, $-CONH_2$ приводит к поляризации полимеров. Однако если полярные связи будут расположены в молекуле полимера симметрично, то их электрические поля будут компенсироваться и дипольный момент молекулы будет равен нулю. К неполярным полимерам относят: полиэтилен, полистирол, полиизобутилен, полипропилен, политетрафторэтилен. К полярным полимерам относят: поливиниловый спирт, поливи-

нилхлорид, полиэтилентерефталат, полиамидные смолы, полиакрилонитрил. Полярные полимеры хорошо растворяются в полярных растворителях, неполярные полимеры – в неполярных растворителях. Полимеры, имеющие в своем составе полярные и неполярные группы, хорошо растворяются в смеси полярных и неполярных растворителей и не растворяются отдельно в каждом из них;

2) равенство мольных объемов растворителя и повторяющегося звена полимера способствует растворимости полимера в данном растворителе. Растворимость полимеров понижается с повышением их молярной массы (повышением длины полимерной цепи);

3) с повышением степени кристалличности полимера его растворимость в любых растворителях снижается: кристаллические полимеры характеризуются плотностью упаковки и высоким межмолекулярным взаимодействием, что затрудняет отрыв полимерных цепей друг от друга при растворении. Аморфно-кристаллические полимеры растворяются только при температурах, близких к точке плавления кристаллов. Также растворимости способствует гибкость полимерной цепи;

4) наличие поперечных химических связей снижает растворимость полимера, так как поперечные связи затрудняют проникновение растворителя;

5) повышение температуры до определенного для каждой системы полимер – растворитель значения повышает растворимость полимера. Это связано с хорошей растворимостью в определенном интервале температур, при выходе из которого раствор разделяется на две несмешивающиеся фазы – растворитель и осадок из набухшего полимера. Обычно сильно полярные полимеры лучше растворяются при низких температурах;

6) равенство поверхностного натяжения между полимером и растворителем способствует растворению, так как образующийся раствор получается однородным.

Таким образом, силы межмолекулярного взаимодействия растворителя и полимера должны превышать силы межмолекулярного взаимодействия внутри каждой из фаз (полимер и растворитель), чтобы молекулы растворителя легко проникали между молекулами полимера и легко разрывали связи (взаимодействие) между полимерными цепочками.

Контрольные вопросы

1. Каковы причины отличия энергии взаимодействия частиц в поверхностном слое от энергии в глубине расплава?
2. Какими методами можно получать полимеры?
3. Каковы основные особенности аморфного и кристаллического состояний веществ?
4. Какие существуют основные типы кристаллических структур полимеров? Дайте им характеристику.
5. Каковы особенности стеклообразного состояния полимеров?
6. Что называют температурой стеклования полимера? Каковы причины ее зависимости от полярности макромолекул?
7. Каковы особенности вязкотекучего состояния полимеров?
8. Что называют температурами кристаллизации и плавления кристаллического полимера?
9. От чего зависит соотношение кристаллической и аморфной составляющих структуры полимеров?
10. Чем отличается молекулярная масса полимеров от молекулярной массы низкомолекулярных веществ?
11. Охарактеризуйте физические и фазовые переходы в полимерах.
12. В чем особенности термопластичных и реактопластичных полимеров?
13. Что является причиной деструкции и старения полимеров? Какие факторы интенсифицируют эти процессы?
14. От чего зависит сегментальная подвижность полимерных макромолекул?
15. Чем определяются величина и обратимость деформации полимеров при внешних воздействиях?
16. В каких фазовых состояниях могут находиться полимеры и от чего это зависит?
17. При каких физических состояниях в структуре полимеров может наблюдаться ближний или дальний порядок?
18. В чем особенности полимеров по сравнению с другими материалами?
19. Что относится к основным технологическим параметрам при переработке полимеров в изделия?
20. Какие существуют основные виды полимерных материалов? Дайте им характеристику.

Глава 2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

2.1. Вязкость расплавов и растворов

Вязкость полимеров – важнейшее технологическое свойство, оказывающее существенное влияние на процессы, протекающие при выработке и переработке полимеров.

По определению вязкости, данному Ньютоном, сила внутреннего трения F , равная по значению, но противоположная по направлению приложенной извне силе, пропорциональна площади слоя S , к которому приложена эта сила, и градиенту скорости движения dv / dx между слоями

$$F = \eta S (dv / dx), \quad (1)$$

где η – коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом вязкости, зависящий от природы жидкости. Часто этот коэффициент называют просто *динамической вязкостью*. Величина η – усилие сдвига, которое прилагается к единице площади для создания градиента скорости смещения слоев жидкости, равного единице. В системе СИ вязкость выражается в паскаль-секундах ($\text{Па} \cdot \text{с}$). Часто используется внесистемная единица вязкости, которую называют пуазом Пз ($\text{г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). $1 \text{ Пз} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Механизм вязкого течения можно представить следующим образом. Молекулы любой жидкости находятся в непрерывном тепловом движении, передвигаясь относительно друг друга путем последовательного перемещения в полости, имеющиеся в жидкости. Согласно современным представлениям элементарный акт процесса течения состоит в том, что молекулярно-кинетическая единица вещества преодолевает потенциальный барьер при переходе из одного положения в другое. Таким образом, механизм вязкого течения состоит в переходе частиц одного слоя жидкости в другой.

Этот процесс носит активационный характер. Для осуществления перехода частица должна обладать достаточным запасом энергии по сравнению со средним ее значением. Эта избыточная энергия, называемая *энергией активации вязкого течения*, необходима для разрыва химических связей этой частицы с окружающими ее частицами и образо-

вания в объеме расплава вакансии (полости), в которую частица переходит. При вязком течении последовательно перемещаются все частицы жидкости, как крупные, так и мелкие, но определяющим вязкость является наиболее трудное из указанных последовательных перемещений – перемещение крупных частиц.

Очевидно, что частота перемещения молекул в жидкости тем больше, чем выше средняя кинетическая энергия теплового движения молекулы, и тем меньше, чем большую работу надо затратить для того, чтобы молекула могла совершить скачок. Следовательно, с повышением температуры промежуток времени между перемещениями молекул в соседние равновесные положения становится все короче и короче, а жидкость при одном и том же напряжении сдвига будет все более и более подвижной.

С повышением температуры также происходит термическое расширение жидкости, что приводит к возрастанию числа полостей и увеличению их размера. Таким образом, вязкость полимерных расплавов с ростом температуры уменьшается. Это обусловлено тем, что с ростом температуры увеличивается энергия частиц и большее их число может участвовать в вязком течении. Количество таких частиц растет с температурой согласно закону распределения частиц по энергиям (закону Больцмана) по экспоненциальному закону.

Соответственно, и зависимость коэффициента вязкости от температуры будет иметь экспоненциальный вид. Этот вывод подтверждается полученными экспериментальными данными, из которых следует, что для небольшого интервала температур имеем экспоненциальную зависимость вязкости расплавленного или размягченного полимера от температуры

$$\eta = A \exp(E / RT),$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации.

Кроме того, полимерные расплавы сильно микронеоднородные, так как в них наряду с мелкими одноатомными частицами имеются крупные комплексы – многоатомные ионы. Рост температуры может приводить к разукрупнению (деполимеризации) таких анионов. При этом уменьшается величина энергии активации вязкого течения и, соответственно, падает вязкость.

Измеряя вязкость при различных температурах, можно графически определить величину энергии активации. Для этого опытные данные представляют в координатах $\lg \eta - 1/T$ и по тангенсу угла наклона прямой (рис. 1) находят величину E

$$E = \text{tg} \alpha.$$

Для понимания механизма течения сложных в структурном отношении систем, какими являются полимерные растворы и расплавы, при их исследовании представляют значительный интерес расчет и сопоставление получаемых энергий активации вязкого течения E .

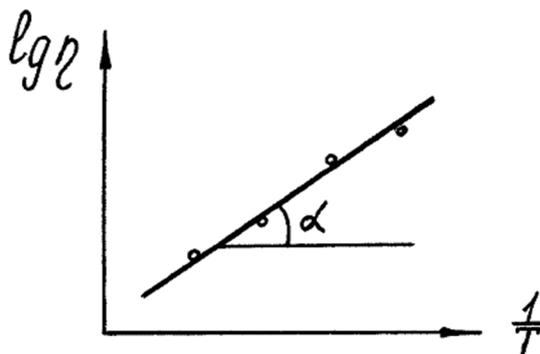


Рис. 1. Определение энергии активации вязкости

Относя силу внутреннего трения F к площади сдвига, можно записать следующее уравнение:

$$P = F / S = \eta (dv / dx),$$

где P – напряжение сдвига, поддерживающее течение жидкости.

Величину $1 / \eta$, обратную вязкости, называют *текучестью*. Она характеризует подвижность жидкости под влиянием внешних воздействий.

Все жидкости, подчиняющиеся закону Ньютона, называют *нормальными* или *ньютоновскими*, системы же, способные течь, но не подчиняющиеся уравнению Ньютона, принято называть *аномальными* или *неньютоновскими*. Скорость течения ньютоновских жидкостей пропорциональна давлению P , следовательно, произведение давления на время истечения τ определенного объема жидкости при ламинарном потоке есть величина постоянная

$$P\tau = \text{const.}$$

Это означает, что вязкость ньютоновских жидкостей не зависит от давления, действующего на жидкость. Оценку того, является ли поток ламинарным или турбулентным, можно получить из расчета безразмерной величины – числа Рейнольдса Re . Для потока в трубе число Рейнольдса равно

$$Re = dvr / \eta,$$

где d – диаметр трубы; v – средняя скорость жидкости вдоль трубы; ρ – плотность жидкости; η – коэффициент вязкости.

Турбулентность возникает при скоростях потока, которым отвечают числа Рейнольдса, превышающие $Re > 2320$. Для так называемых неньютоновских структурированных жидкостей вязкость в зависимости от структуры жидкости может как повышаться, так и понижаться с изменением давления. В широком интервале концентраций растворы полимеров проявляют свойства неньютоновских жидкостей, т. е. для них не выполняется формула, связывающая скорость сдвига dv / dx с напряжением P . Отклонения от закона Ньютона носят разнообразный характер. В некоторых случаях существует конечный интервал давлений, в котором течение отсутствует, и лишь по достижении так называемого предельного напряжения сдвига P^* жидкость начинает течь. При этом ее поведение будет описываться следующим уравнением:

$$P - P^* = \eta^* (dv / dx),$$

где η^* – вязкость, отвечающая пластическому течению системы (пластическая вязкость).

Неподчинение закону Ньютона структурированных систем может быть обусловлено либо наличием в жидкости не связанных друг с другом обрывков структуры, либо малопрочной сплошной структурной сеткой, способной разрушаться при действии на систему сравнительно малых усилий. При отсутствии структурной сетки значение P^* очевидно равно нулю и вышеприведенное уравнение переходит в уравнение Ньютона, а пластическая вязкость – в истинную вязкость жидкости. Аномалии в реологических свойствах полимерных растворов обуславливаются деформацией макромолекул или разрушением структуры, образованной макромолекулами. Чем больше размеры макромолекул, тем при меньших концентрациях проявляются межмолекулярные взаимодействия и начинаются отклонения от ньютоновского закона течения.

В области малых значений P и dv / dx раствор течет как ньютоновская жидкость, обладающая большой вязкостью. Постоянство вязкости в этом случае объясняется тем, что при малых значениях P процессы ориентации и деформации макромолекул не влияют на вязкость жидкости. При возрастании напряжения сдвига всё в большей степени начинают происходить процессы ориентации и деформации макромолекул и разрушение структуры. Вязкость при этом уменьшается и в не-

которой точке достигает постоянного минимального значения – *предельной вязкости*, отвечающей течению жидкости и более полной ориентации и деформации макромолекул или разрушению структуры.

Для исследования вязкости полимерных материалов в жидком состоянии используют специальные анализаторы – *вискозиметры*, которые различаются по конструкции; каждую разновидность разрабатывали и применяют для определенных условий измерения и определенных веществ. Наиболее распространенные типы вискозиметров по принципу действия:

- *ротационные*, состоящие из двух соосных цилиндров, конусов или сфер правильной геометрической формы. Наружный цилиндр заполняют исследуемым веществом. Один из цилиндров вращается, выполняя функцию ротора. Измерение основано на определении меры вязкости по величине угловой скорости вращения ротора, создающего на неподвижном цилиндре определенный момент силы;

- *капиллярные* (вискозиметры Оствальда), состоящие из одного или нескольких резервуаров заданного объема с отходящими круглыми трубками (капиллярами) малого сечения. Измерение основано на определении количества исследуемого вещества, проходящего через капилляры определенной длины и сечения под влиянием перепадов давления;

- *вибрационные*, состоящие из резервуара с исследуемым веществом, в который погружают зонд, совершающий колебания. Исследование основано на определении силы колебаний, измеренных с помощью градуировочной кривой;

- *ультразвуковые*, состоящие из зонда или датчика, соединенного кабелем с электронным блоком. Исследование основано на измерении затухания амплитуды магнитострикционного зонда в виде стержня или пластины, вызываемого демпфирующим действием контролируемой жидкой среды;

- *вискозиметры Генплера*, состоящие из стеклянной трубки с исследуемым веществом. Измерение основано на определении времени падения шарика под собственным весом через трубку;

- *пузырьковые*, состоящие из резервуара с исследуемым веществом, через которое барботируют газ в виде пузырьков. Измерение основано на определении параметров пузырьков газа и времени их свободного всплытия;

- *чашечные*, состоящие из чашки или воронки с исследуемым веществом. Измерение основано на определении времени, в течение которого исследуемое вещество вытекает через узкое отверстие воронки;
- *вискозиметры Суттарда*, состоящие из медного или латунного цилиндра внутренним диаметром 50 мм, помещенного на квадратное основание из стекла, металла или пластика с нанесенной на поверхность шкалой. Исследование основано на определении диаметра растекания вязкого вещества, залитого в цилиндр;
- *вискозиметры Брукфильда*, состоящие из резервуара с исследуемым веществом, в который погружают вращающийся шпиндель. Измерение основано на определении крутящего момента, необходимого для вращения шпинделя.

2.2. Измерение вязкости расплавов и растворов

Метод падающего шарика

Это один из важнейших методов измерения вязкости жидкости. Он основан на законе Стокса, согласно которому сопротивление движению шарика с равномерной скоростью в жидкости определяется вязкостью жидкости

$$W = 6\pi\eta r v,$$

где r – радиус шарика; v – скорость его погружения в жидкость с того момента, когда она становится постоянной.

При равномерном движении вес шарика в жидкости уравновешивается силой W . Отсюда

$$6\pi\eta r v = 4\pi r^3 / 3(\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}})g,$$

или

$$\eta = 2r^2 g(\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}}) / 9v, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{ш}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – плотности материала шарика и жидкости; r – радиус шарика; g – ускорение свободного падения.

Как видно из приведенного выражения, для расчета вязкости достаточно измерить скорость падения шарика. Поэтому данный метод получил название *абсолютного*, т. е. он дает абсолютное значение вязкости в одном опыте. Уравнение (2) справедливо при условии, что скорость падения шарика невелика, и можно пренебречь влиянием стенок сосуда. Кроме того, предполагается, что отсутствует скольжение на

границе жидкости с шариком. Применимость данного метода определяется величинами r , η , ρ и из эмпирического соотношения

$$r \leq 0,6\eta / \nu\rho_{ж}.$$

Поскольку движение шарика происходит в сосуде конечных размеров, то необходимо учесть влияние стенок сосуда. Учет поправки на конечные размеры сосуда, для которого соблюдается условие $r / R < 0,1$, приводит к следующему расчетному выражению для динамической вязкости:

$$\eta = 2r^2(\rho_{ш} - \rho_{ж})g / 9\nu(1 + 2,4r / R)(1 + 3,3r / l),$$

где l и R – высота и диаметр цилиндрического сосуда (рис. 2).

Метод падающего шарика применяют для измерения вязкости полимерных расплавов в интервале $1 - 10^4$ Па · с. Достоинство этого метода – возможность определения абсолютных значений вязкости. Этот метод удобен для исследования прозрачных низковязких сред, однако его применение для непрозрачных сред затруднено.

Наряду с методом падающего шарика используют такие видоизмененные варианты этого метода, в которых измеряется скорость несвободного падения шарика в расплаве или же скорость вытягивания шарика из расплава под действием определенной нагрузки. Схема устройства вискозиметра с вытягиванием шарика приведена на рис. 3. К платиновому шарiku радиусом r припаяна платиновая нить. Шарик перед вытягиванием помещают на глубину H и подвешивают к одному плечу коромысла обычных весов. Под действием груза P на другом плече коромысла шарик поднимается с определенной скоростью ν вверх.

Вязкость в этом методе рассчитывают по уравнению

$$\eta = KP / \nu,$$

или

$$\lg\eta = \lg K + \lg P - \lg \nu,$$

где K – постоянная вискозиметра, которая находится при градуировке установки с использованием жидкости, вязкость которой известна. Пределы измерения вязкости данным методом лежат между $10 - 10^6$ Па · с.

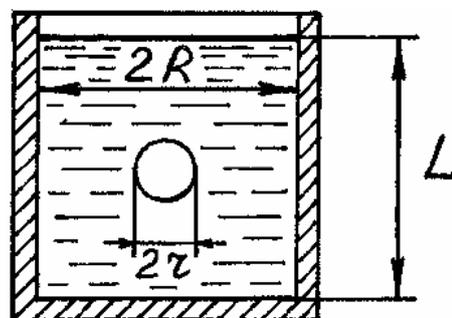


Рис. 2. Схема вискозиметра с падающим шариком (вискозиметра Геплера)

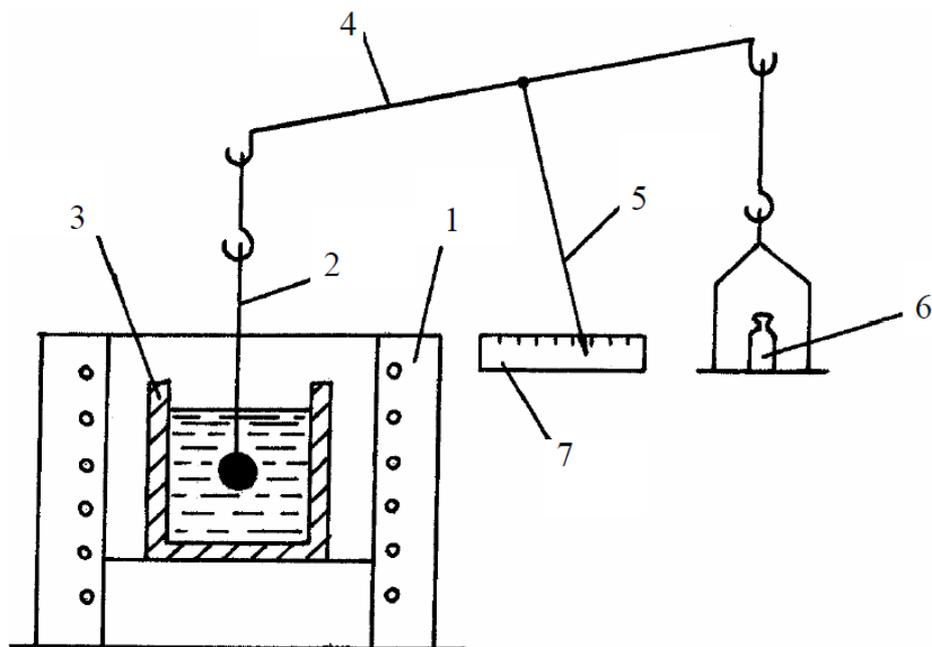


Рис. 3. Схема устройства вискозиметра с вытягиванием шарика из расплава: 1 – печь; 2 – нить с шариком; 3 – тигель с расплавом; 4 – коромысло; 5 – стрелка; 6 – груз; 7 – шкала

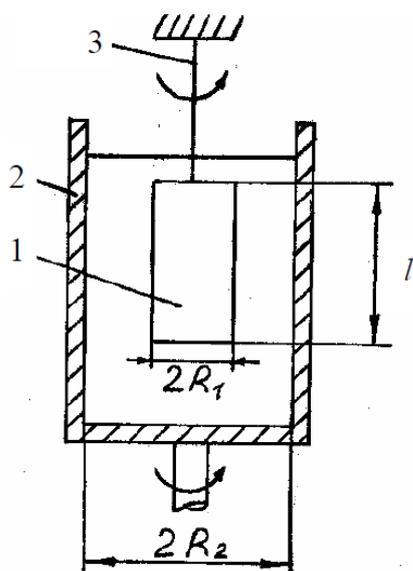


Рис. 4. Схема ротационного вискозиметра с внешним вращающимся цилиндром:
1 – внутренний цилиндр;
2 – внешний цилиндр;
3 – упругая нить

Наиболее распространенный тип вискозиметра – *ротационный*. Принцип его действия заключается в измерении напряжения сдвига при деформировании полимерного раствора (расплава) в зазоре между двумя плоскостями, одна из которых неподвижна, а другая вращается с известной скоростью.

Метод вращающегося цилиндра

Это наиболее часто используемый метод измерения вязкости полимерных расплавов. Элементы конструкции вискозиметра в этом случае – два коаксиально расположенных цилиндра (рис. 4).

Внешний цилиндр – тигель с расплавом, в котором находится другой, внутренний, цилиндр. Промежуток между цилиндрами заполнен полимерным расплавом.

Вращается либо внешний, либо внутренний цилиндр. При этом движение от одного вращающегося цилиндра передается через вязкую среду другому цилиндру, расположенному коаксиально с первым.

Если внешний цилиндр радиусом R_2 вращается с постоянной угловой скоростью ω , то величина момента вращения M_1 , который передается через жидкость с вязкостью η внутреннему цилиндру радиусом R_1 и длиной l , определяется следующим уравнением:

$$M_1 = 4\pi l \omega \eta \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}.$$

Предположим, что внутренний цилиндр висит на упругой нити (диаметром d и длиной l_n), верхний конец которой закреплен неподвижно. Тогда нить будет закручиваться на определенный угол φ , а возникающий при этом момент сил упругости нити будет равен

$$M_2 = \frac{\pi d^2}{32} G \varphi \frac{1}{l},$$

где G – момент упругости материала нити.

Поскольку моменты M_1 и M_2 уравниваются друг друга, то после решения равенства $M_1 = M_2$ относительно η получим

$$\eta = \frac{R_2^2 - R_1^2}{4\pi l R_1^2 R_2^2} \frac{\pi d^2 G \varphi}{32 l_n \omega},$$

или

$$\eta = K \varphi,$$

где K – постоянная вискозиметра.

Если вращается внутренний цилиндр, а внешний неподвижен, то решение аналогичной задачи приводит к выражению для вязкости

$$\eta = \frac{G_1 \tau (R_2^2 - R_1^2)}{8\pi^2 R_1^2 R_2^2 l},$$

или

$$\eta = \frac{K_1}{l} G_1 \tau,$$

где G_1 – момент, необходимый для поддержания постоянной угловой скорости, соответствующей одному обороту за τ секунд; K_1 – постоянная прибора.

Приведенные выше уравнения справедливы для случая, когда вращающийся и неподвижный цилиндры имеют бесконечную длину. Поэтому при измерении вязкости в реальных условиях необходимо сделать поправку на конечные размеры цилиндров, т. е. учесть влияние размеров дна внешнего и внутреннего цилиндров. Обычно это достигается путем градуировки вискозиметра по жидкости с известной вязкостью. В этом случае определяют значение постоянной вискозиметра или строят градуировочный график зависимости величины η от регистрируемого при измерениях параметра, который характеризует крутящий момент.

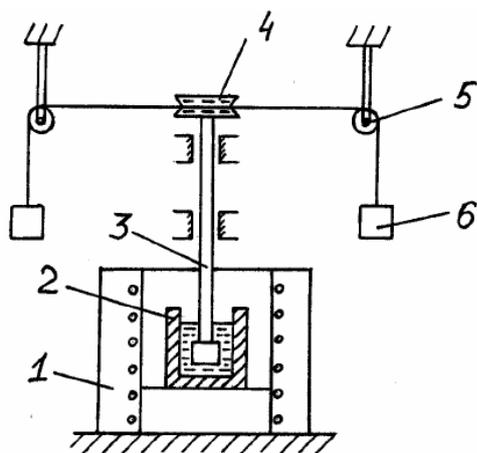


Рис. 5. Схема ротационного вискозиметра с падающими грузами: 1 – печь; 2 – тигель с расплавом; 3 – шпиндель; 4 – шкив; 5 – блок; 6 – груз

В настоящее время известно большое количество конструкций ротационных вискозиметров. Схема одного из них для измерения вязкости полимерных материалов в расплавленном состоянии приведена на рис. 5. На одном конце вала закреплен цилиндр (шпиндель), который помещен в полимерный расплав, а на другом – шкив с намотанным на него тросом, соединенным через блоки с грузом массой P . При опускании груза шкив вместе со шпинделем совершает определенное число оборо-

тов до полной остановки. Поскольку вязкость расплава велика, то при опускании груза вскоре устанавливается постоянная скорость его падения.

В этом случае между числом оборотов n и массой груза P существует прямая зависимость

$$\eta = K \frac{P - P_0}{n},$$

где K – постоянная прибора, определяемая при градуировке по жидкости с известной вязкостью; P – масса падающего груза; P_0 – величина, учитывающая трение в подшипниках и шкиве, она определяется величиной груза, необходимого для его преодоления; n – число оборотов шпинделя до полной остановки.

Для измерения вязкости расплавов полимеров в интервале от 10 до 10^3 Пз используют вискозиметр, в котором шпindel с помощью упругой струны подвешен к шкиву, приводящемуся в движение электромотором (рис. 6). Во время опыта шпindel равномерно вращается электромотором. За счет вязкого сопротивления жидкости создается момент сил, который тормозит вращение шпинделя и закручивает струну до тех пор, пока момент упругой деформации струны не уравновесит момент сил вязкости. Угол закручивания струны определяют по положению стрелки на вращающейся вместе со шкивом шкале.

Поскольку шпindel вращается с постоянной скоростью ($dv / dx = \text{const}$), то момент сил, под действием которых шпindel отстает от вращающейся шкалы, зависит только от величины вязкости (см. уравнение (1)). Поэтому угол закручивания нити пропорционален вязкости

$$\varphi = K\eta.$$

Значение коэффициента K при постоянной скорости вращения зависит от материала струны и ее размеров. Величину K находят градуировкой прибора по жидкости с известной вязкостью.

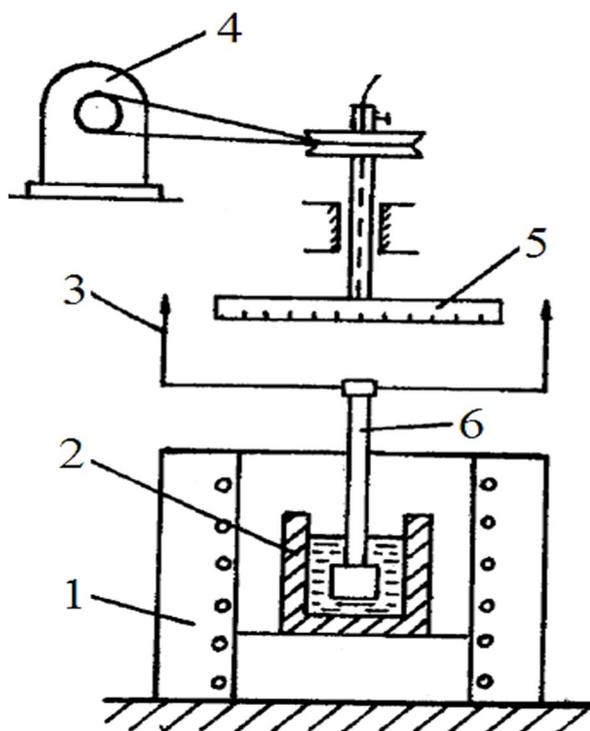


Рис. 6. Схема ротационного вискозиметра с вращающимся шпинделем: 1 – печь; 2 – тигель с расплавом; 3 – стрелка; 4 – электромотор; 5 – шкала; 6 – шпindel

2.3. Измерение текучести расплавов

На практике важным параметром, напрямую связанным с вязкостью термопластичных полимеров и определяющим выбор способа их переработки, является **показатель текучести расплава (ПТР)**, который характеризует скорость течения расплавленного термопласта че-

рез капилляр стандартных размеров при заданных температуре и давлении. ПТР выражается как масса полимера в граммах, экструдированная

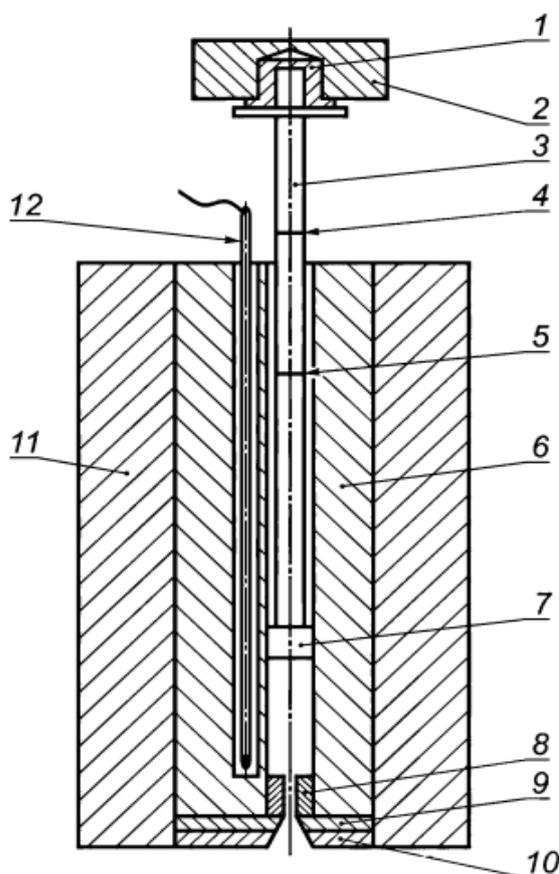


Рис. 7. Схема прибора для измерения показателя текучести расплава:
 1, 11 – теплоизоляция; 2 – съемный груз;
 3 – поршень; 4 – верхняя контрольная метка; 5 – нижняя контрольная метка; 6 – экструзионная камера; 7 – направляющая головка поршня; 8 – капилляр; 9 – пластина, удерживающая капилляр;
 10 – изолирующая пластина;
 12 – датчик температуры

где 600 – стандартное значение времени для преобразования результата из г/с в г/10 мин; m – среднеарифметическое значение массы экструдированных отрезков; Δt – интервал времени перед очередным отсечением отрезка.

в течение стандартного времени (г/10 мин). Для определения ПТР используют измеритель индекса текучести расплава (ИИРТ), или экструзионный пластометр, действие которого основано на принципе капиллярного вискозиметра, а принципиальная схема показана на рис. 7.

Для проведения измерений в прибор, разогретый до заданной температуры, помещают образец полимера в твердом виде. После этого сразу вставляют поршень с прикрепленным к нему грузом необходимой массы. После выдержки термопласта под давлением в течение требуемого времени полимерному расплаву дают свободно течь. Для измерения ПТР отбирают отрезки экструдированного материала, последовательно отсекаемые через определенные интервалы времени.

Вычисление ПТР проводят по формуле

$$\text{ПТР} = \frac{600m}{\Delta t},$$

Условия испытания для некоторых полимеров приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Температура и нагрузка при определении ПТР

Полимер	Температура, °С	Нагрузка, Н (кгс)
Полиэтилен высокой плотности	190	3,190 (0,325) и 21,19 (2,16)
Полиэтилен низкой плотности	190	49,05 (5,00) и 211,90 (21,60)
Полистирол	190; 200; 230	98,10 (10,00); 49,05 (5,00); 11,77 (1,20) и 37,28 (3,80)
АБС-пластик	200; 220	49,05 (5,00); 98,10 (10,00)
Полипропилен	190; 230; 260	21,19 (2,16), 49,05 (5,00) и 98,10 (10,00); 21,19 (2,16) и 49,05 (5,00); 49,05 (5,00)
Полиамид	230; 275	3,190 (0,325), 11,77 (1,20) и 21,19 (2,16); 3,190 (0,325)
Поликарбонат	250; 280; 300	49,05 (5,00); 21,19 (2,16); 11,77 (1,20)

Таблица 2

Масса образца и интервалы между отсечениями при определении ПТР

ПТР, г/10 мин	Масса образца, г	Интервалы времени между двумя отсечениями экструдированного материала, с
До 0,5	4 – 5	240
Свыше 0,5 до 1,0 включ.	4 – 5	120
Свыше 1,0 до 3,5 включ.	4 – 5	60
Свыше 3,5 до 10,0 включ.	6 – 8	30
Свыше 10,0 до 25,0 включ.	6 – 8	10 – 15
Свыше 25,0	6 – 8	5 – 15

ПТР на приборе ИИРТ также можно определять по смещению поршня. Для этого после того как нижняя контрольная метка на поршне достигнет верхнего края экструзионной камеры, включают секундомер, срезают и отбрасывают материал. Когда нижняя контрольная метка на поршне достигнет верхнего края экструзионной камеры, измеряют смещение поршня за предварительно выбранный интервал времени или время, необходимое поршню, чтобы сместиться на заданное расстояние.

Вычисление ПТР проводят по формуле

$$\text{ПТР}_V = \frac{A600l}{\Delta\tau},$$

где A – среднее значение номинальных поперечных сечений экструзионной камеры и направляющей головки поршня, равное $0,711 \text{ см}^2$; l – заданное смещение поршня или среднеарифметическое значение смещений поршня для индивидуальных испытаний.

Минимальные рекомендованные значения смещения поршня представлены в табл. 3.

Таблица 3

Рекомендуемые условия испытаний при определении ПТР по смещению поршня

ПТР, г/10 мин; ПТР _V , см ³ /10 мин	Минимальное смещение поршня, мм
От 0,10 до 0,15 включ.	0,5
Свыше 0,15 до 0,40 включ.	1,0
Свыше 0,4 до 1,0 включ.	2,0
Свыше 1,0 до 20,0 включ.	5,0
Свыше 20,0	10,0

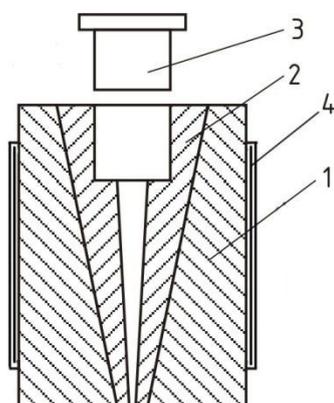


Рис. 8. Пресс-форма Рашига: 1 – корпус (обойма); 2 – матрица из двух половин; 3 – пуансон; 4 – электронагреватель

Для определения текучести реактопластов используют несколько методов, самый распространенный из них – *метод Рашига* с использованием специальных пресс-форм (рис. 8). Матрица такой пресс-формы состоит из двух половин, которые соединяются штифтом и при закрытии формируют загрузочную камеру и измерительный канал, сужающийся книзу.

Навеску материала помещают в загрузочную камеру, предварительно нагретую до температуры испытания. Затем опускают пуансон и создают давление в течение 20 с. После этого давление снимают, матрицу вынимают и раскрывают, а за величину текучести принимают длину отпрессованного стержня.

Полученное данным методом значение текучести – величина относительная, она не учитывает влияние скорости отверждения и не позволяет рассчитывать истинную вязкость расплава.

Текучесть реактопластов также определяют *методом Мейзенбурга*, по которому в нагретую загрузочную камеру пресс-формы (рис. 9, а) помещают предварительно отпрессованную таблетку. Под действием давления пуансона снизу расплав продавливается вверх через узкий канал, образуя столб текучести и поднимая стержень с грузом. Стержень связан с указателем, который отсчитывает высоту столба текучести. По результатам строят диаграмму изменения текучести с течением времени (рис. 9, б), из которой виден начальный участок, когда течение затруднено, а затем участок резкого роста текучести, в течение которого идет отверждение. После завершения отверждения на диаграмме виден горизонтальный участок.

Еще один метод определения текучести реактопластов – *метод Лундберга*, заключающийся в непрерывном выдавливании размягченного материала через фильеру специального прибора (рис. 10).

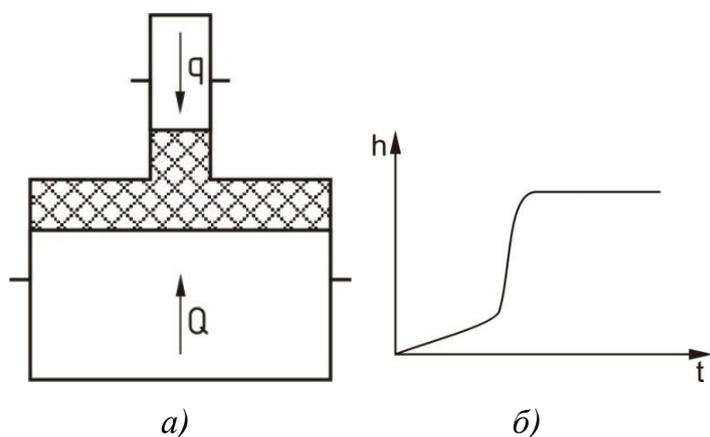


Рис. 9. Изображения: а – определения текучести по методу Мейзенбурга; б – диаграммы текучесть – время: Q – нагрузка от пуансона; q – нагрузка от стержня; h – высота столба текучести; t – время испытания

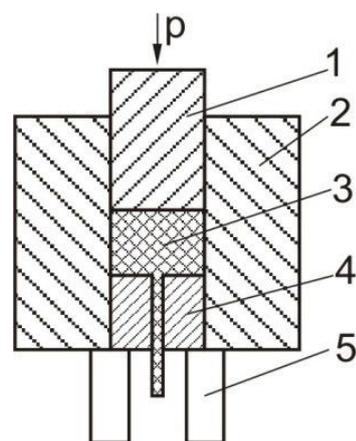


Рис. 10. Пресс-форма Лундберга: 1 – пуансон; 2 – матрица; 3 – полимерный материал; 4 – фильера; 5 – основание

Для этого навеску материала загружают в пресс-форму, нагревают, а затем выдавливают пуансоном с регистрацией зависимостей пути прохождения пуансона от времени вытекания (рис. 11, а) и усилия прессования от времени вытекания (рис. 11, б).

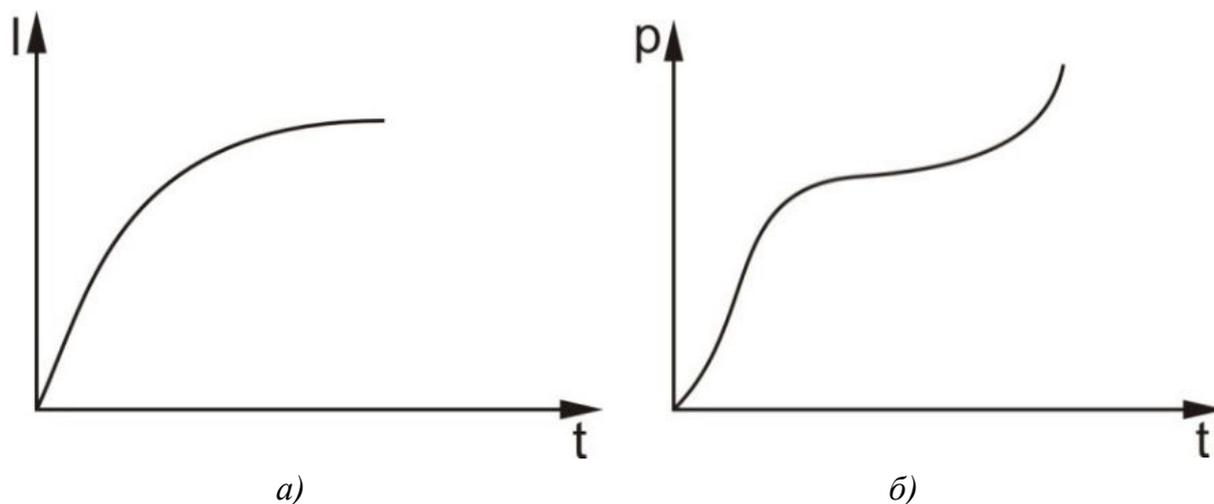


Рис. 11. Зависимости параметров текучести по методу Лундберга:
 l – путь прохождения пуансона; p – усилие прессования; t – время вытекания

Широко распространено определение текучести термопластов с использованием пластометра системы Канавца (рис. 12, а). Для проведения испытаний материал загружают в нагретую пресс-форму, в которую затем плавно опускают пуансон, и через 3 – 5 с он касается материала. После достижения величины зазора между матрицей и пуансоном в 2 – 3 мм форму приводят во вращение. В результате материал, перешедший в вязкотекучее состояние, оказывается между вращающимся корпусом формы и неподвижным ротором, оси которых совпадают. Возникающие напряжения сдвига стремятся повернуть ротор и создают крутящий момент, который регистрируется датчиком. По итогам измерений получают зависимость (рис. 12, б). Участок $0a$ характеризует процесс плавления полимера с достижением напряжения $\tau_{в.т}$, а участок ab характеризует время нахождения материала в вязкотекучем состоянии $t_{в.т}$ при постоянном напряжении. Участок bc характеризует процесс отверждения реактопласта со скоростью, равной $tg\phi$.

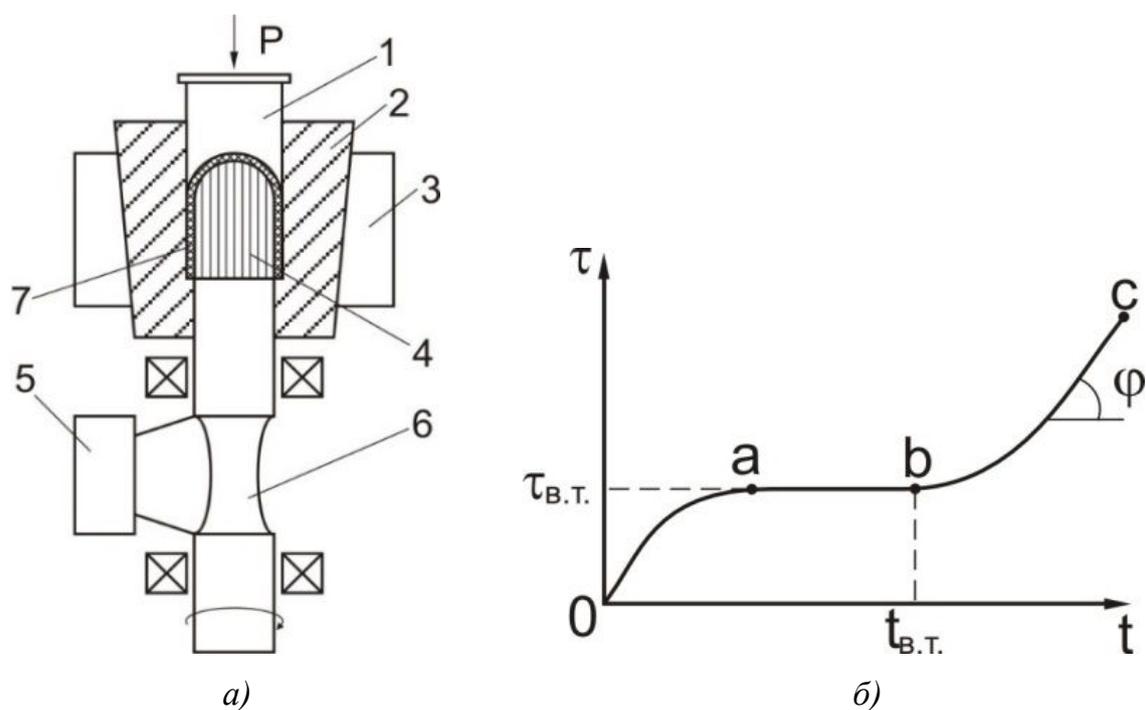


Рис. 12. Изображения: а – пластометра Канавца: 1 – пуансон, 2 – матрица, 3 – обойма, 4 – ротор, 5 – датчик угловых перемещений торсиона, б – торсион, 7 – испытуемый образец, P – давление пуансона; б – пластометрической кривой

2.4. Измерение вязкости разбавленных растворов полимеров

При исследовании разбавленных растворов полимеров обычно определяют отношение вязкости раствора к вязкости чистого растворителя, т. е. относительную вязкость

$$\nu_{\text{отн}} = \frac{\nu_{\text{р-р}}}{\nu_{\text{р-ль}}}$$

Из нее выводят такие показатели, как удельная вязкость $\nu_{\text{уд}}$, приведенная вязкость (число вязкости) $\nu_{\text{прив}}$ и логарифмическая вязкость $\nu_{\text{лог}}$

$$\nu_{\text{уд}} = \nu_{\text{отн}} - 1; \quad \nu_{\text{прив}} = \frac{\nu_{\text{отн}} - 1}{C}; \quad \nu_{\text{лог}} = \frac{\lg \nu_{\text{отн}}}{C},$$

где C – концентрация полимера.

Для определения вязкости измеряют время истечения раствора τ и чистого растворителя τ_0 при помощи различных капиллярных вискозиметров с различными модификациями, среди которых наиболее распространенными являются вискозиметры Оствальда, Уббелюде с подвесным уровнем и Кэннон-Фенске (рис. 13).

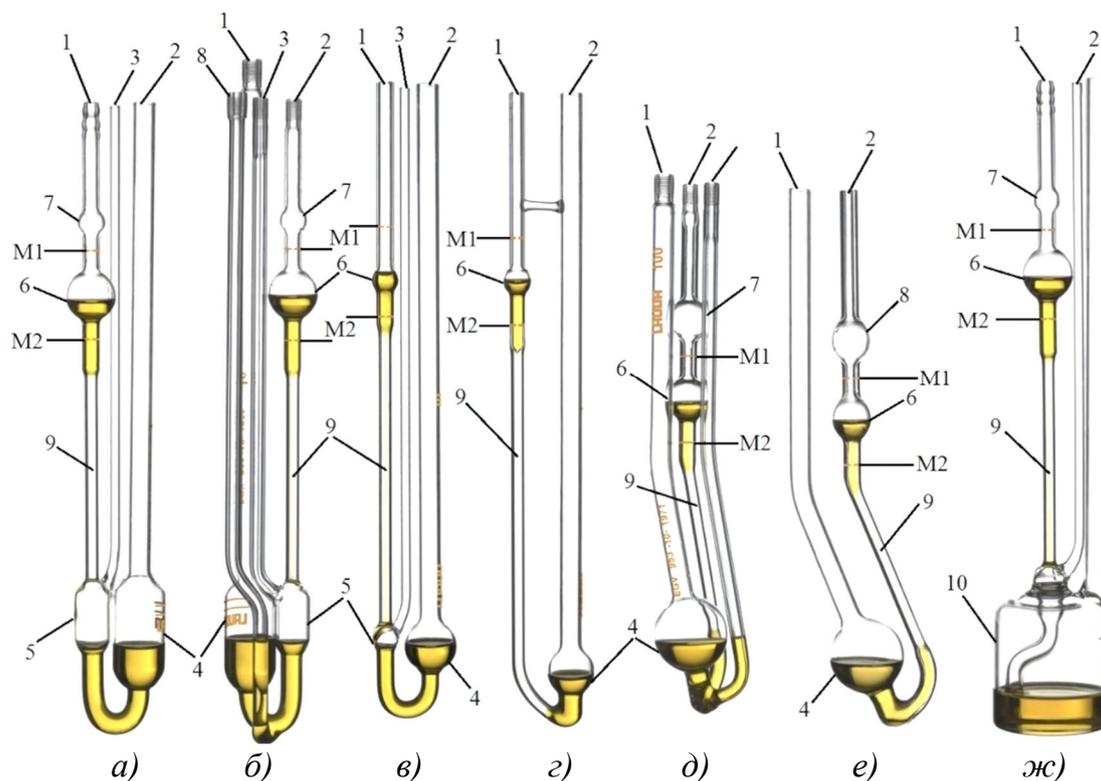


Рис. 13. Основные виды капиллярных вискозиметров: а – стандартный Уббелоде (с подвесным уровнем); б – Уббелоде с аспирационным патрубком; в – микро-Уббелоде; г – микро-Оствальд; д – Кэннон-Фенске с аспирационным патрубком; е – стандартный Кэннон-Фенске; ж – Уббелоде для метода разбавления; 1, 2 – колена прибора; 3 – связь с атмосферой; 4 – 6 – расширения (резервуары); 7 – вспомогательное расширение; 8 – аспирационный патрубок; 9 – капилляр; 10 – резервуар с растворителем; М1, М2 – метки

Применяемые вискозиметры представляют собой U-образные трубки, в одно из колен которых впаян капилляр. Наиболее распространенные модификации – микроверсии вискозиметров для измерения малых количеств раствора (2 – 3 мл), вискозиметры с аспирационным патрубком для подключения к системе автоматической промывки. Особенности конструкции вискозиметра Уббелоде – наличие трубки для связи с атмосферой, исключающей влияние общего объема жидкости, или наличие резервуара, из которого можно добавлять к раствору растворитель для понижения концентрации.

Для проведения измерений жидкость заливают в вискозиметр через трубку без капилляра и термостатируют при температуре 20 °С. После этого с помощью давления или разрежения жидкость прокачивают через капилляр так, чтобы ее верхний мениск был выше верхней метки.

Затем жидкости позволяют течь через капилляр, замеряя время опускания уровня от верхней метки до нижней.

Результаты измерений обрабатывают в соответствии с формулой Пуазейля для динамической вязкости

$$\eta = \frac{\pi p R^4}{8LV} \tau,$$

где p – давление, при котором происходит истечение жидкости из капилляра; R – радиус капилляра; L – длина капилляра; V – объем жидкости, протекающей через капилляр за время истечения τ .

Жидкость протекает через капилляр под действием собственного веса, который определяется уравнением

$$p = \rho gh,$$

где ρ – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения; h – высота столба жидкости.

Учитывая, что динамическая вязкость η связана с кинематической вязкостью ν выражением

$$\eta = \nu \rho,$$

для практических расчетов используют следующее уравнение:

$$\nu = \frac{\pi gh R^4}{8LV} \tau = C \tau,$$

где C – постоянная вискозиметра, которую указывают в паспорте прибора и подвергают поверочной калибровке при истечении эталонной жидкости с известной кинематической вязкостью

$$C = \frac{\nu_э}{\tau_э},$$

где $\nu_э$ – кинематическая вязкость эталонной жидкости; $\tau_э$ – время истечения эталонной жидкости.

2.5. Измерение вязкости полимеров в высокоэластичном состоянии

Метод удлинения нити

Методом удлинения нити можно определить вязкость от 10^6 до $10^{11,5}$ Па · с. Удлинение образца полимера в пластическом состоянии под действием определенной нагрузки обратно пропорционально

его вязкости. На рис. 14 приведен график зависимости удлинения полимерной нити от продолжительности действия нагрузки.

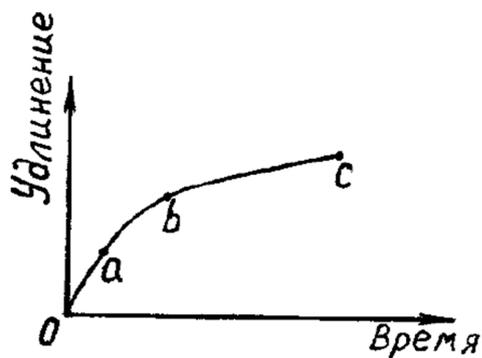


Рис. 14. Зависимость удлинения полимерной нити от продолжительности действия нагрузки

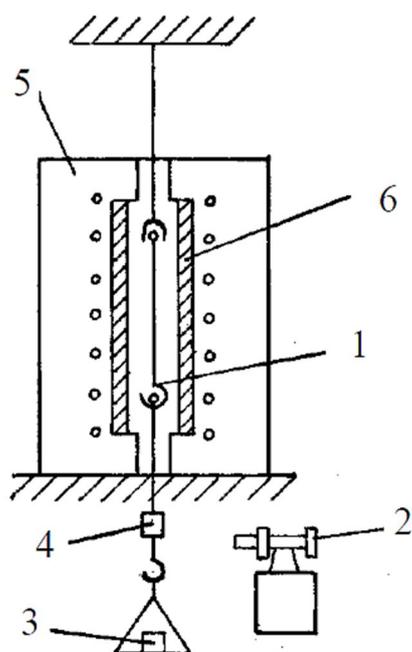


Рис. 15. Схема установки для определения вязкости методом удлинения нити:

- 1 — полимерная нить;
- 2 — микроскоп Бринелля;
- 3 — груз; 4 — шкала; 5 — печь;
- 6 — металлическая труба

микроскопа отмечают исходное положение стрелки прибора. После начала удлинения по секундомеру определяют скорость этого процесса. Величину вязкости рассчитывают по формуле

Участок $0a$ характеризует упругое удлинение образца, участок ab — замедленно-упругое удлинение образца и, наконец, участок bc — равномерное удлинение образца за счет вязкого течения. Для определения вязкости используют прямолинейный участок bc , полученный при заданной температуре.

Схема установки для определения вязкости по методу удлинения нити приведена на рис. 15. В печь вставлена металлическая труба для создания изотермической зоны шириной 90 – 100 мм. Полимерный образец закрепляют в металлические муфты, имеющиеся на концах двух проволочных держателей. Верхний держатель закреплен неподвижно, к нему подвешен груз массой P . Для измерения вязкости используют полимерную нить диаметром 1,2 – 1,5 мм и длиной 75 – 80 мм с утолщениями на концах для закрепления в металлические муфты. Удлинение нити фиксируют с помощью специального микроскопа и шкалы, установленной на нижнем проволочном держателе.

Образец помещают в изотермическую зону печи после достижения постоянной температуры. Затем на чашку помещают груз и при помощи

$$\eta = Plg / 3\pi r^2 v,$$

где P – масса груза, г; l – длина нити, см; g – ускорение силы тяжести, см/с²; r – радиус нити, см; v – скорость удлинения, см/с.

Следует иметь в виду, что равновесное значение вязкости устанавливается через определенное время после нагрева образца до определенной температуры. Примерная продолжительность выдержки образца и необходимая масса груза приведены в табл. 4 для различных значений вязкости.

Таблица 4

Продолжительность выдержки и величина груза при различных вязкостях полимеров

Вязкость полимера, Па · с	Масса груза, г	Продолжительность выдержки, мин
$10^6 - 10^7$	3 – 5	До 2
$10^7 - 10^8$	5 – 20	2 – 5
$10^8 - 10^9$	20 – 500	5 – 20
$10^9 - 10^{11}$	500 – 1000	20 – 60
$10^{11} - 10^{12}$	1000	60 – 120

Метод закручивания стержня

В этом методе вместо полимерной нити используют стержень, который подвергается кручению. Схема установки для определения вязкости полимеров методом закручивания стержня приведена на рис. 16. Стержень помещают в изотермическую зону печи и закрепляют неподвижно за нижний конец. Верхний конец соединен с валом, на котором закреплен шкив с тросом. Трос через блок соединен с грузом, приводящим во вращение вал со стержнем. На валу закреплено зеркало, с помощью которого определяют угол поворота под действием приложенного момента.

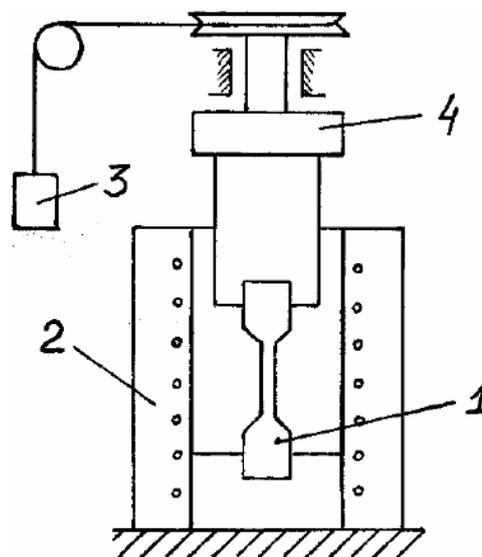


Рис. 16. Схема вискозиметра для метода закручивания стержня: 1 – стержень; 2 – печь; 3 – груз; 4 – зеркало

Вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta = 2LPdg / \pi r^4 \omega,$$

где L – длина стержня (обычно $L = 15 - 20$ мм); P и d – масса груза и плечо его приложения соответственно; g – ускорение силы тяжести; r – радиус стержня (1,5 – 3,0 мм); ω – угловая скорость закручивания.

Если в опытах применяют тонкие стержни, то необходимо учесть ошибку, которая связана с наличием трения в системе. Для этого находят минимальную массу груза P_t , необходимую для того, чтобы привести систему в движение. Вязкость рассчитывают по формуле

$$\eta = \frac{2L(P - P_t)dg}{\pi r^4 \omega}.$$

Данным методом определяют вязкость в интервале $10^6 - 10^{14}$ Па · с. Точность измерений составляет 4,5 – 7,5 %.

Вместо стержня можно использовать полимерную трубку. Вязкость в этом случае рассчитывают по формуле

$$\eta = \frac{2LM}{\pi(r_2^4 - r_1^4)\omega},$$

где r_2 и r_1 – внешний и внутренний диаметры трубки соответственно; M – момент вращения.

Метод вдавливания индентора

В данном методе используется известный факт, который заключается в том, что скорость погружения тела в размягченное вещество под действием некоторой нагрузки зависит от вязкости исследуемого вещества. Схема установки для измерения вязкости полимера методом вдавливания индентора приведена на рис. 17.

Образец полимера в виде диска помещают в печь на дно стального стакана. На специальном кронштейне подвешивают стержень со сменным наконечником цилиндрической формы. На стержне имеется площадка для груза и шкала, по которой с помощью окуляр-микрометра определяют скорость вдавливания индентора под действием некоторого груза.

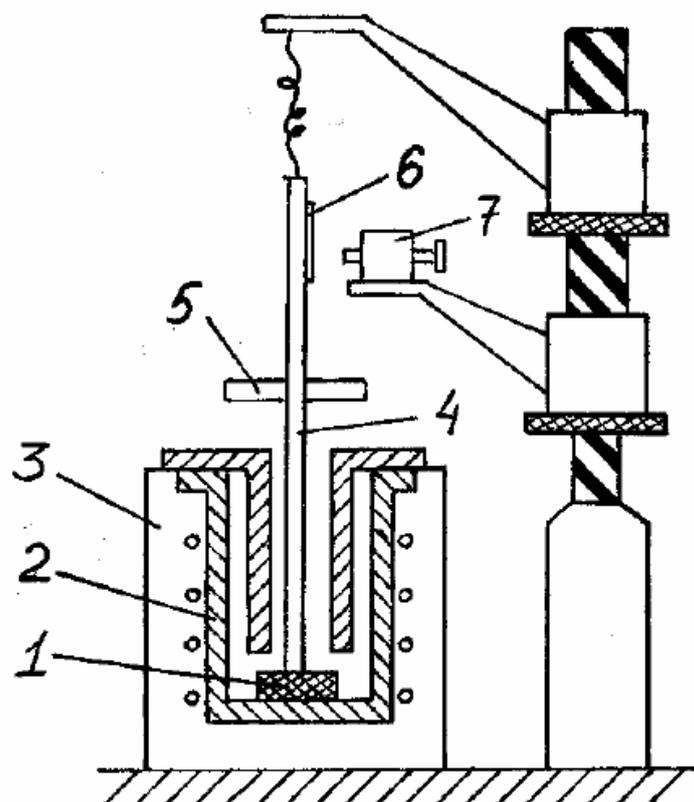


Рис. 17. Схема вискозиметра для метода вдавливания индентора: 1 – образец полимера; 2 – стальной стакан; 3 – печь; 4 – индентор; 5 – площадка для груза; 6 – шкала; 7 – окуляр-микрометр

Вязкость полимера определяют по формуле

$$\eta = Ar_{100}P,$$

где r_{100} – устанавливаемое в ходе опыта постоянное время вдавливания индентора и определяемое по шкале окуляр-микрометра; P – нагрузка; A – постоянная прибора, зависящая от кратности увеличения микроскопа и диаметра индентора. Величину A находят путем градуировки прибора по полимерному материалу с известной вязкостью.

Интервал, в котором можно измерять вязкость с помощью данного метода, составляет $10^4 - 10^{13}$ Па · с.

В заключение отметим, что вязкость полимера в процессе его производства меняется в широких пределах. В связи с этим ни один из приведенных выше методов не пригоден для измерения вязкости полимера во всем диапазоне ее изменения в процессе переработки в изде-

лия. В связи с этим обычно для измерения вязкости полимерного расплава и полимера в пластическом состоянии используют различные методы.

2.6. Поверхностное натяжение

Многие процессы, имеющие место при производствах, связанных с участием полимеров: растекание расплава по твердой поверхности, смачивание расплавами полимеров поверхности твердых тел, пропитка капиллярно-пористых материалов – обусловлены поверхностными силами. Поверхностное натяжение характеризует межмолекулярные силы, действующие между частицами поверхностного слоя жидкости. Величина поверхностного натяжения определяется работой обратимого изотермического увеличения поверхности, отнесенной к единице площади поверхности. Поскольку работа в данном случае равна изменению энергии Гиббса фазы ΔG при увеличении ее поверхности на ΔS , то величину поверхностного натяжения σ можно выразить формулой

$$\sigma = (\Delta G / \Delta S)_{P,T}.$$

Поверхности раздела фаз характеризуются по крайней мере двумя особенностями:

1) силы связи структурных единиц вещества, находящиеся на поверхности, не полностью компенсируются соседними частицами и частично остаются свободными, образуется ненасыщенность связей и, таким образом, создается свободная поверхностная энергия;

2) вещество в поверхностном слое состоит из частиц обеих контактирующих фаз. Причем наблюдается значительная разница в физических свойствах вещества в массе и вещества, распределенного по поверхности. Вещество на поверхности характеризуется своими специфическими свойствами: поверхностным натяжением и поверхностной энергией.

Величина поверхностного натяжения тем больше, чем сильнее взаимодействие между частицами. Наименьшим поверхностным натяжением обладают вещества со слабым ванн-дер-ваальсовым взаимо-

действием между частицами. Поскольку с ростом температуры большинство тел расширяется, т. е. увеличивается среднее расстояние между частицами и падает их энергия взаимодействия, то температурный коэффициент поверхностного натяжения отрицателен. Следовательно, $\sigma_1 > \sigma_2$, но при температуре плавления $\sigma_1 \approx \sigma_2$. Здесь σ_1 – удельное поверхностное натяжение твердого тела; σ_2 – то же для жидкого тела.

Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твердого тела сильнее, чем между собой, то жидкость растекается по поверхности, или, как говорят, смачивает ее. Растекание происходит до тех пор, пока жидкость не покроет всю поверхность твердого тела или пока слой жидкости не станет мономолекулярным. Такой случай называют *полным смачиванием*. Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с молекулами твердого тела, растекания не произойдет. В этом случае жидкость соберется на поверхности в каплю, которая, если бы не действовала сила тяжести, имела бы почти сферическую форму. Между этими двумя крайними случаями в зависимости от соотношения интенсивности молекулярных сил, действующих, с одной стороны, между молекулами жидкости и, с другой – между молекулами жидкости и твердого тела, возможны переходные случаи *неполного смачивания*, когда капля образует с поверхностью твердого тела определенный равновесный угол, который называют *краевым углом* или *углом смачивания* и обозначают буквой Θ . Следует иметь в виду, что краевой угол, образуемый каплей на поверхности твердого тела, всегда измеряют со стороны жидкости. Полного смачивания, т. е. когда краевой угол равен 180° , практически никогда не наблюдается, так как между жидкостью и твердым телом всегда действуют силы притяжения, пусть даже и очень малые.

Смачивание может осуществляться различными путями: контактным, или адсорбционным; пропиткой, или погружением, и растеканием. Во всех случаях смачивание сопровождается образованием новых межфазных границ, обладающих поверхностным натяжением, например, между твердой и жидкой фазами σ_{12} . Соотношение сил при контактном смачивании в состоянии равновесия выражается уравнением Юнга

$$\sigma_1 = \sigma_{12} + \sigma_{12} \cos\Theta.$$

Явление смачивания, как и всякий физико-химический процесс, возможно при $\Delta G < 0$. При контактном смачивании

$$\Delta G = \sigma_{12} - (\sigma_2 + \sigma_1),$$

при смачивании погружением (пропиткой)

$$\Delta G = \sigma_{12} - \sigma_2,$$

при смачивании растеканием

$$\Delta G = (\sigma_{12} + \sigma_2) - \sigma_1.$$

Выражение краевого угла по формуле Юнга

$$\cos\Theta = (\sigma_1 - \sigma_{12}) / \sigma_2$$

дает два значения $\cos\theta$. При $\sigma_1 > \sigma_2$ смачивание называют *положительным*, т. е. $\cos \Theta > 0$, а $\Theta < \pi / 2$. При $\sigma_1 < \sigma_2$ смачивание называют *отрицательным* $\Theta > \pi / 2$, но это не означает, что смачивания в данном случае не происходит. Термины «положительное» и «отрицательное» смачивание введены для объяснения направления движения жидкости в капилляре. Когда $\Theta < \pi / 2$, жидкость под влиянием капиллярных сил самопроизвольно поднимается вверх, а при $\Theta > \pi / 2$ опускается.

В гетерогенных системах различают межмолекулярные взаимодействия внутри фаз и между фазами. Притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы называют *когезией*. Работа когезии равна той работе, которую надо приложить, чтобы преодолеть взаимодействие между собой молекул жидкости. При этом образуются две поверхности раздела жидкость – газ. В связи с этим работа когезии W_k равна удвоенному значению свободной поверхностной энергии образования жидких фаз, т. е.

$$W_k = 2 \sigma_2.$$

Межфазное взаимодействие, или взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы, называют *адгезией*. Адгезия обеспечивает между двумя телами соединение определенной прочности благодаря физическим или химическим межмолекулярным силам. Адгезия оценивается работой W_a , которую надо затратить для отрыва жидкости от твердой поверхности,

$$W_a = \sigma_2 + \sigma_1 - \sigma_{12}.$$

Работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение исходных компонентов и чем меньше конечное межфазное натяжение.

2.7. Измерение поверхностного натяжения

Метод максимального давления в газовом пузырьке

Сущность этого метода заключается в следующем. В полимерный расплав опускают капилляр радиусом r_k и выдувают с малой скоростью пузырьки газа. При этом радиус кривизны r поверхности пузырька сначала уменьшается, достигает минимального значения при $r_{\min} = r_k$ и снова начинает возрастать. Поскольку капиллярное давление, обусловленное искривлением поверхности жидкости, обратно пропорционально радиусу кривизны, то минимальному значению $r_{\min} = r_k$ отвечает максимальное давление в газовом пузырьке. В этом случае радиус кривизны равен радиусу капилляра.

При образовании пузырька работа расширения газа совершается против сил поверхностного натяжения, поэтому

$$PdV = \sigma ds, \quad (3)$$

где P – давление; V – объем; s – площадь поверхности.

Примем, что пузырек имеет сферическую форму, тогда

$$V = 4\pi r^3 / 3, \text{ а } dV = 4\pi r^2,$$

$$s = 4\pi r^2, \text{ а } ds = 8\pi r.$$

После подстановки dV и ds в уравнение (3) имеем

$$rP = 2\sigma.$$

Для $r = r_k$ давление $P = P_{\max}$. Отсюда получаем

$$\sigma = 1/2 P_{\max} r_k. \quad (4)$$

Зная радиус капилляра и измерив максимальное давление, по уравнению (4) рассчитывают величину поверхностного натяжения.

Схема установки для определения поверхностного натяжения полимерного расплава приведена на рис. 18. С помощью микровинта капилляр опускают в печь до соприкосновения с поверхностью расплава. Медленно выдувая из газометра через капилляр пузырьки газа, измеряют с помощью микроманометра максимальное давление в газовом пузырьке.

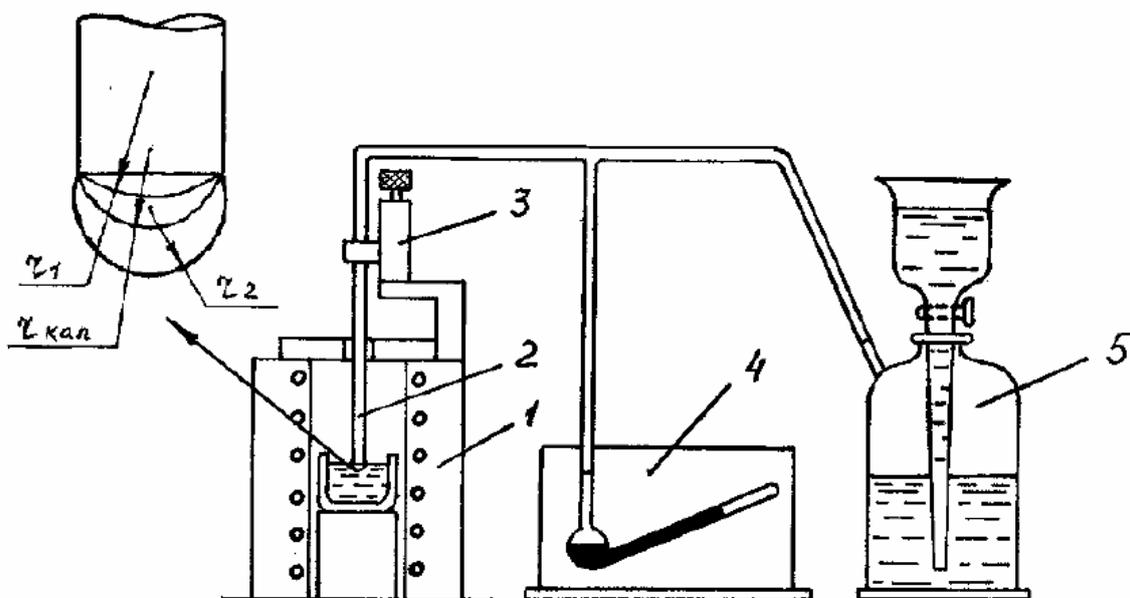


Рис. 18. Схема установки для определения поверхностного натяжения методом максимального давления в газовом пузырьке:

1 – печь; 2 – капиллярная трубка; 3 – микровинт;
4 – микроманометр; 5 – газометр

Поскольку точное измерение радиуса капилляра обычно технически затруднено, можно измерить сначала максимальное давление P'_{\max} для какой-либо жидкости с известным поверхностным натяжением σ' и найти $r_k = 2\sigma' / P'_{\max}$. После подстановки r_k в уравнение (4) получим

$$\sigma = \sigma'_{\max} / P'_{\max}.$$

Описанный метод широко используют для измерения поверхностного натяжения полимерных расплавов.

Метод веса капель

Этот метод заключается в том, что вес капли при медленном вытекании жидкости через отверстие радиусом r зависит от поверхностного натяжения. Отрыв капли происходит в тот момент, когда сила тяжести капли W становится равной поверхностному натяжению по периметру выходного отверстия капилляра (сила F_σ , рис. 19, б)

$$W = 2\pi r\sigma, \text{ или } mg = 2\pi r\sigma,$$

где m – масса капли; g – ускорение свободного падения.

Массу капли определяют как среднее значение масс достаточно большого числа капель. Количество оторвавшихся капель определяют визуально, наблюдая за их падением через боковое отверстие в печи.

В действительности вес отрывающейся капли не равен весу висящей капли, и поэтому в уравнение вводят поправку, величина которой зависит от отношения

$$V/r^3,$$

где V – объем капли; r – радиус капилляра.

Поверхностное натяжение рассчитывают по уравнению

$$\sigma = mgF/r,$$

где F – поправочный коэффициент, зависящий от отношения V/r^3 . Значения коэффициента F приведены в специальных таблицах.

Схема установки для определения поверхностного натяжения полимерного расплава методом веса капель приведена на рис. 19, а. В трубчатую печь помещают платиновую воронку, в которой плавится полимерный материал. Скорость истечения расплава из воронки регулируется с помощью платиновой конусообразной пробки. За каплей наблюдают через боковое окно в печи. Масса капель получается стабильной при достаточно медленном их образовании. В результате опыта определяют число оторвавшихся капель, взвешивают их и находят среднюю массу одной капли.

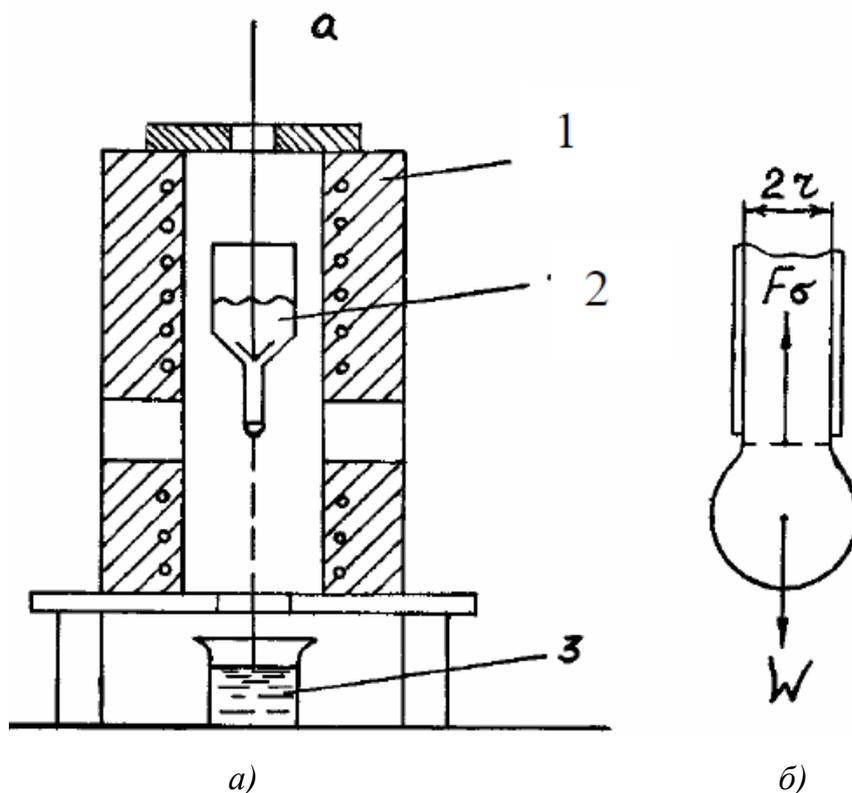


Рис. 19. Изображение: а – схемы установки для определения поверхностного натяжения по методу веса капель: 1 – печь; 2 – воронка с пробкой; 3 – стакан с жидкостью (трансформаторное масло); б – сил, действующих на каплю

Метод отрыва полого цилиндра

Этот метод основан на том факте, что усилие, необходимое для отрыва полого цилиндра от поверхности расплавленного полимера, определяется величиной поверхностного натяжения, действующего по внешнему и внутреннему периметру кольца. Поскольку толщина цилиндра обычно составляет 0,1 мм, то при расчете силы, обусловленной действием поверхностного натяжения F_{σ} , принимают средний диаметр цилиндра R

$$F_{\sigma} = 4\pi R\sigma.$$

В момент отрыва цилиндра сила F_{σ} уравнивается внешним усилием W , величину которого находят опытным путем. Для этого тонкостенный платиновый цилиндр подвешивают к коромыслу аналитических весов (рис. 20). Далее цилиндр приводят в соприкосновение с поверхностью расплава, который смачивает его. Эту операцию можно осуществить как поднятием тигля с расплавом, так и опусканием весов. Нагружая весы гирьками, определяют массу m , необходимую для отрыва цилиндра от расплава.

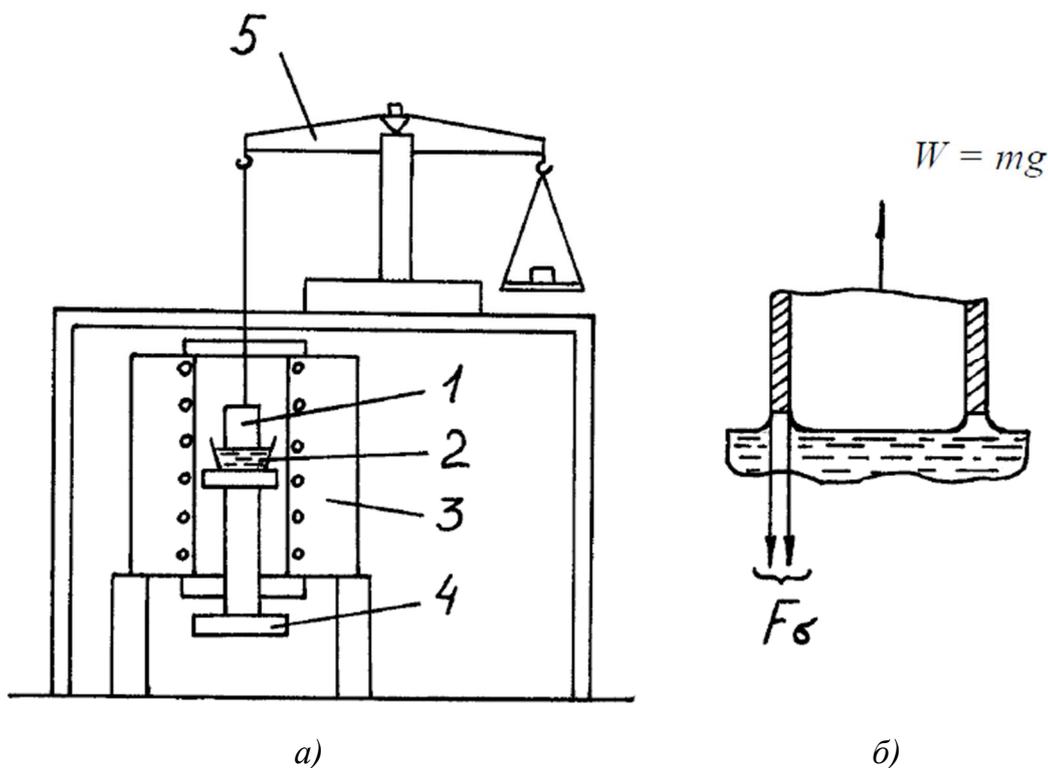


Рис. 20. Изображение: а – схемы установки для определения поверхностного натяжения методом отрыва цилиндра: 1 – цилиндр, 2 – тигель с расплавом, 3 – печь, 4 – подвижный шток, 5 – аналитические весы; б – сил, действующих на кольцо

При идеальной смачиваемости, когда краевой угол смачивания Θ равен нулю, в момент отрыва справедливо следующее равенство:

$$4\pi R\sigma = mg,$$

или

$$\sigma = mg / 4\pi R,$$

где R – средний диаметр цилиндра; g – ускорение свободного падения.

В качестве материала цилиндра обычно используют платину.

Метод капиллярного поднятия

При искривлении поверхности жидкости давления по обе стороны от поверхности жидкости отличаются на величину ΔP . Разность давлений, возникающая по обе стороны от поверхности жидкости при ее искривлении, называют *капиллярным давлением*. Его величина зависит от поверхностного натяжения и может быть выражена уравнением Лапласа

$$\Delta P = \sigma (1 / R_1 + 1 / R_2),$$

где ΔP – капиллярное давление; R_1 и R_2 – радиусы кривизны двух главных нормальных сечений поверхности.

Для жидкости, находящейся в узком капилляре, поверхность является частью сферы (рис. 21) и, следовательно, $R_1 = R_2 = R_m$. Тогда

$$\Delta P = 2\sigma / R_m,$$

где R_m – радиус кривизны мениска.

Градиент капиллярного давления всегда направлен к центру кривизны поверхности, и над вогнутой поверхностью давление меньше, чем над ровной ($R = \infty$). Под действием этого градиента давлений жидкость затекает в капилляр, если его стенки смачиваются данной жидкостью. Высота подъема жидкости в капилляре определяется величиной капиллярного давления, которое уравновешивает столбик жидкости высотой h (рис. 22). В состоянии равновесия

$$\Delta P = 2\sigma / R_m = (\rho_1 - \rho_2)gh, \quad (5)$$

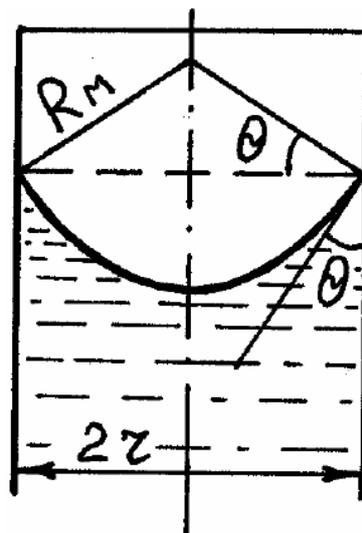


Рис. 21. Форма и размеры мениска в капилляре

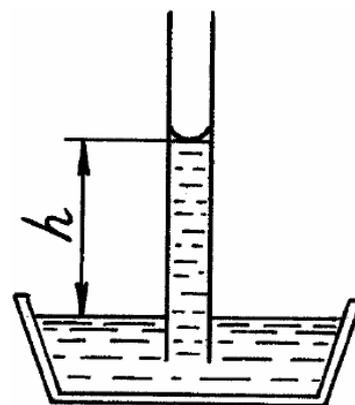


Рис. 22. Схема, иллюстрирующая метод капиллярного поднятия

где ρ_1 и ρ_2 – плотности жидкости и газа; g – ускорение свободного падения; h – высота капиллярного поднятия.

Из уравнения (5) находим

$$\sigma = \frac{1}{2}(\rho_1 - \rho_2)ghR_m.$$

Поскольку R_m измерить трудно, то выразим его через радиус капилляра

$$r_k = R_m \cos \Theta,$$

где Θ – угол смачивания (см. рис. 21). Отсюда получим выражение для расчета величины поверхностного натяжения

$$\sigma = \frac{(\rho_1 - \rho_2)ghr_k}{2 \cos \Theta}.$$

Опыт в данном случае сводится к определению высоты капиллярного поднятия жидкости h и угла смачивания Θ .

2.8. Определение плотности

Плотность полимера – одна из основных характеристик при разработке конструкции изделия. Она служит показателем его физико-механических свойств, таких как прочность и хрупкость, часто применяется для идентификации полимерных материалов. Кроме того, знание плотности позволяет рассчитать ряд параметров, характеризующих те или иные свойства изучаемых полимеров. Так, кинематическую вязкость ν , которая измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$, рассчитывают как отношение динамической вязкости к плотности расплава

$$\nu = \eta / \rho,$$

а мольный объем полимера находят из отношения его молекулярной массы к плотности.

В отличие от низкомолекулярных соединений и природных полимеров синтетические полимеры не являются индивидуальными веществами, а представляют набор полимергомологов, т. е. макромолекул одинакового строения, но разной степени полимеризации и, следовательно, различной молекулярной массы. Это свойство получило название *полидисперсности*. В связи с этим молекулярная масса полимера есть некоторая средняя молекулярная масса, определяемая средней степенью полимеризации. При одинаковой средней молекулярной массе соотношение между макромолекулами различных размеров в по-

лимере будет различным. Поэтому для оценки свойств полимера большее значение имеет распределение макромолекул в нем по степени полимеризации, т. е. мера полидисперсности полимера.

Большинство полимеров отличаются сравнительно низкой плотностью, а газонаполненные пластмассы являются одними из самых легких материалов. Как и у других материалов, у полимеров определяют кажущуюся плотность с учетом их пористости, истинную плотность без учета пористости и насыпную плотность для дисперсных полимеров.

Плотность полимеров зависит от строения макромолекул, средней длины цепи, степени кристалличности и ряда других факторов. На плотность полимерного материала существенным образом влияют наличие наполнителя, его природа и количество, а у пористых и газонаполненных полимеров плотность во многом определяется пористостью.

2.9. Определение плотности жидких полимеров

Метод максимального давления в газовом пузырьке

В этом методе используют установку для определения поверхностного натяжения методом максимального давления в газовом пузырьке. В основе метода лежит соотношение между максимальным давлением P_H газа в пузырьке на глубине H в полимерном расплаве и его плотностью

$$P_H = \rho H + 2\sigma / r,$$

где r – радиус капилляра.

Для определения плотности расплава находят величину давления отрыва пузырька от капилляра на разной глубине его погружения. Если ΔH_M – разность величин максимального давления газа в пузырьке в сантиметрах манометрической жидкости на разных горизонтах, а ΔH – разность уровней, где производились измерения максимального давления газа в пузырьке, то

$$\rho_M \Delta H_M = \rho \Delta H,$$

где ρ_M – плотность манометрической жидкости; ρ – плотность исследуемого расплава.

Таким образом, плотность расплава будет равна

$$\rho = \rho_M \Delta H_M / \Delta H.$$

Более точное определение плотности производят графически (рис. 23).

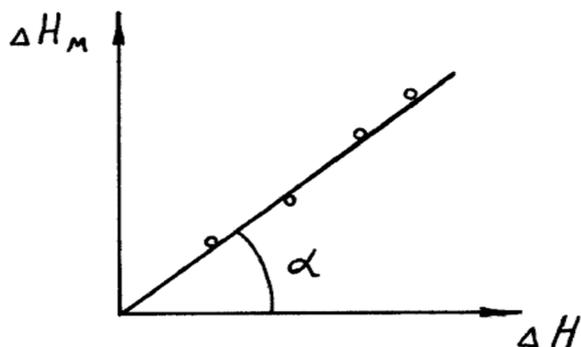


Рис. 23. Графическая зависимость для определения плотности полимера

Для этого переписывают предыдущее выражение следующим образом:

$$\Delta H_m = \rho \Delta H / \rho_m.$$

Из приведенного графика видно, что тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha = \rho / \rho_m$. Определяя графически величину $\operatorname{tg} \alpha$, находят ρ , зная плотность ρ_m манометрической жидкости $\rho = \rho_m \operatorname{tg} \alpha$.

Метод взвешивания металлического тела в полимерном расплаве

Этот метод аналогичен методу гидростатического взвешивания полимера в твердом состоянии в жидкости с известной плотностью, который будет рассмотрен ниже. Различие заключается в том, что плотность материала шарика известна, и поэтому можно найти плотность расплава по величине уменьшения веса шарика при его погружении в полимерный расплав

$$G - G_1 = V (\rho - \rho_v),$$

где G и G_1 – вес шарика в воздухе и в расплаве; V – объем шарика; ρ и ρ_v – плотность расплава и воздуха соответственно.

Схема установки для определения плотности расплава данным методом приведена на рис. 24.

В качестве материала тела погружения обычно используют платину, из которой изготавливают шарик или тело другой формы, объем которого при комнатной температуре известен. Зная коэффициент объемного расширения α , находят объем тела погружения при температуре опыта

$$V = V_{\text{комн}} [1 + \alpha (t - t_{\text{комн}})].$$

Плотность расплава рассчитывают по уравнению

$$\rho = \rho_v + \frac{G - G_1}{V}. \quad (6)$$

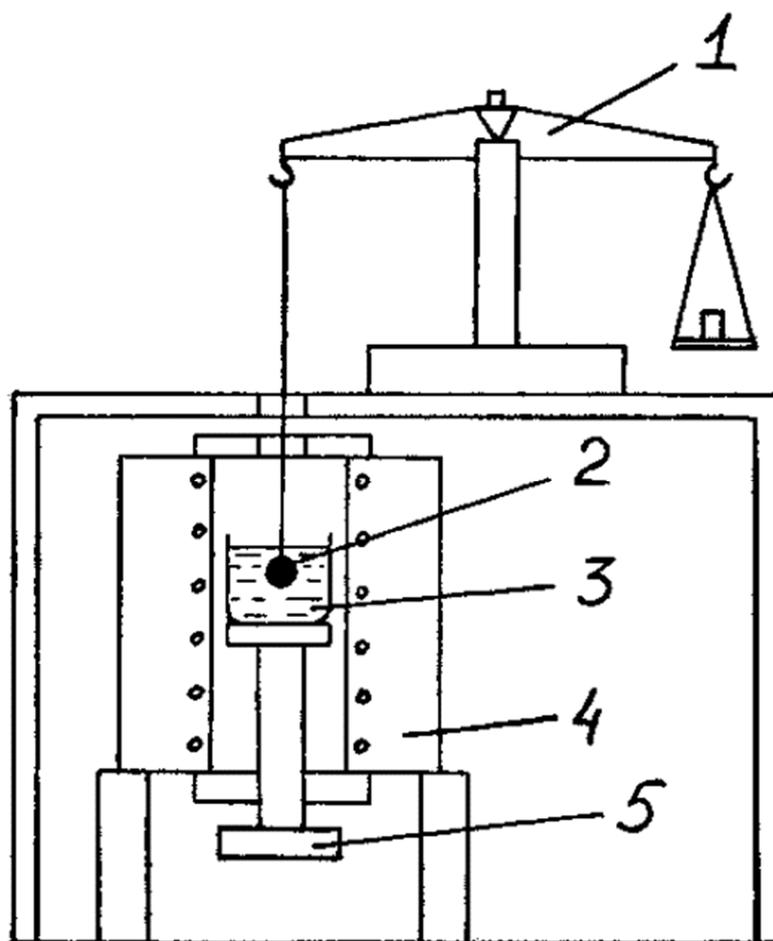


Рис. 24. Схема установки для определения плотности расплавов методом гидростатического взвешивания:
 1 – аналитические весы; 2 – платиновый шарик;
 3 – тигель с расплавом; 4 – печь; 5 – подвижный шток

Для определения плотности обычно в расплав погружают шарик, закрепленный на тонкой нити. Другой конец нити прикрепляют к коромыслу аналитических весов. Вначале отдельно взвешивают шарик, затем при помощи подвижного штока (5) подводят снизу тигель с расплавом, и погружают шарик в расплав. После этого производят вторичное взвешивание. Расчет плотности производят по уравнению (6).

Для точных измерений необходимо учесть влияние силы поверхностного натяжения расплава на силу выталкивания погруженного тела. Для устранения ее влияния опыт проводят с двумя погруженными телами, закрепленными на нити постоянного диаметра. Плотность рассчитывают по уравнению

$$\rho = \frac{(G' - G'_1) - (G'' - G''_1)}{V' - V''} + \rho_B,$$

где G' и G'' – вес погружаемых тел на воздухе; G'_1 и G''_1 – вес погруженных тел в расплаве; V' и V'' – объемы погружаемых тел.

Достоинство этого метода заключается в простоте постановки эксперимента. Точность определения плотности составляет $\pm(1,5 - 2,0) \%$.

2.10. Определение плотности твердых полимеров

Метод гидростатического взвешивания

Этот метод основан на законе Архимеда. Определяемая величина – объем жидкости, вытесненной образцом полимера при погружении его в жидкость. Обычно используют дистиллированную воду, но можно применить и любую другую жидкость с известной плотностью, которая хорошо смачивает полимер и не реагирует с ним, например, этиловый спирт, смесь метилового спирта с хлороформом, вода или вода с хлористым цинком.

Для определения плотности необходимо отобрать образцы полимера, в которых не должно быть пузырей и других включений. Образцы протирают этиловым спиртом и высушивают, затем их подвешивают на тонкой металлической проволоке ($d = 0,10 - 0,05$ мм) к коромыслу предварительно уравновешенных весов. Вес полимера $G_{\text{пол}}$ получают, вычитая из веса полимера с проволокой G вес проволоки $G_{\text{пр}}$,

$$G_{\text{пол}} = G - G_{\text{пр}}.$$

Плотность полимера равна

$$\rho_{\text{пол}} = \rho_{\text{в}} + G_{\text{пол}} / V_{\text{пол}}, \quad (7)$$

где $V_{\text{пол}}$ – объем образца полимера; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воздуха, которая при 20°C равна $0,0011$ г/см³.

Для нахождения $V_{\text{пол}}$ операцию взвешивания образца полимера с проволокой и проволоки отдельно производят в дистиллированной воде. Полученные значения весов обозначают через $G_{\text{ж}}$ и $G_{\text{пр.ж}}$. Объем образца полимера равен

$$V_{\text{пол}} = \frac{G - G_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{в}}} - \frac{G_{\text{пр}} - G_{\text{пр.ж}}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{в}}}, \quad (8)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность воды, значения которой приведены в табл. 5.

Плотность воды при различных температурах

Температура, °С	Плотность, г/см ³	Температура, °С	Плотность, г/см ³
10	0,99973	18	0,99862
11	0,99963	19	0,99843
12	0,99952	20	0,99823
13	0,99940	21	0,99802
14	0,99927	22	0,99780
15	0,99913	23	0,99757
16	0,99887	24	0,99732
17	0,99880	25	0,99707

Подставив (8) в (7), получают расчетное уравнение для плотности полимерного материала

$$\rho_{\text{пол}} = \frac{G - G_{\text{пр}}}{(G - G_{\text{ж}}) - (G_{\text{пр}} - G_{\text{пр.ж}})} (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{в}}) + \rho_{\text{в}}$$

Полученные значения плотности стекол (г/см³) существенно зависят от состава и могут меняться в широких пределах для различных полимеров.

Пикнометрический метод

Этот метод сводится к определению объема жидкости $V_{\text{ж}}$, вытесненной при погружении в нее порошка полимера. Поскольку $V_{\text{ж}} = V_{\text{пол}}$, то $\rho_{\text{пол}} = G_{\text{пол}} / V_{\text{пол}}$.

Обычно применяемый пикнометр представляет собой стеклянный сосуд специальной формы вместимостью 25 или 50 мл с меткой на горлышке и пробкой. При определении плотности пикнометрическим методом 10 – 15 г полимера измельчают до прохождения его через сито 10 000 отв/см². Это исключает влияние пузырей газа, которые могут быть в полимере. Приготовленный порошок хранят в эксикаторе.

Вымытый и высушенный пикнометр взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0001 г (вес G). Затем в пикнометр насыпают порошок полимера и снова взвешивают (вес G_1). Вес полимера равен

разности $G_1 - G$. После этого пикнометр с полимерным порошком наполняют рабочей жидкостью до метки на горле и взвешивают (вес G_2). В качестве рабочей жидкости применяют жидкости, хорошо смачивающие материалы, которые не должны растворять и пропитывать образец или вступать с ним в реакцию, а также улетучиваться во время определения (например, этиловый спирт, смесь метилового спирта с хлороформом, вода или вода с хлористым цинком). После этого из пикнометра удаляют полимер и рабочую жидкость, промывают его дистиллированной водой и эфиром, высушивают, охлаждают и после наполнения рабочей жидкостью снова взвешивают (вес G_3). Объем вытесненной полимером жидкости или объем полимера определяется выражением

$$V_{\text{пол}} = \frac{G_3 + (G_1 - G) - G_2}{\rho_{\text{р.ж}} - \rho_{\text{в}}}$$

Отсюда получим расчетное выражение для плотности полимера

$$\rho_{\text{пол}} = \frac{G_1 - G}{G_3 + (G_1 - G) - G_2} (\rho_{\text{р.ж}} - \rho_{\text{в}}) + \rho_{\text{в}}$$

где $\rho_{\text{р.ж}}$ – плотность рабочей жидкости.

Контрольные вопросы

1. Каков механизм вязкого течения растворов и расплавов полимеров?
2. Что характеризует величина поверхностного натяжения?
3. Почему поверхность не может самопроизвольно увеличиваться?
4. Как методом максимального давления в пузырьке можно экспериментально определить величину поверхностного натяжения и плотность расплава?
5. Каковы причины уменьшения вязкости с ростом температуры?
6. В каких единицах измеряют вязкость расплавов?
7. Как определяют энергию активации вязкого течения?
8. Каков принцип действия ротационных вискозиметров?
9. Как влияет состав полимера на его вязкость?

10. Что называют энергией активации вязкости?
11. В чем отличие жидкостей, подчиняющихся и не подчиняющихся закону Ньютона?
12. Какие методы применяют для определения вязкости растворов и расплавов полимеров?
13. Как измеряют вязкость полимеров в высокоэластичном состоянии?
14. Что называют адгезией и смачиванием? Какие параметры используют для их количественной характеристики?
15. Как измеряют поверхностное натяжение полимерных расплавов и растворов?
16. Чем определяется плотность полимерных материалов?
17. В чем заключаются особенности определения плотности полимеров в жидком и твердом состояниях?
18. Каким образом температура влияет на вязкость и поверхностное натяжение?
19. Какие бывают режимы течения жидкости? В чем заключаются их особенности?
20. Для чего необходимо знать и исследовать физические свойства полимеров?

Глава 3. ДИФФУЗИЯ

3.1. Общие сведения о диффузии

Диффузия – самопроизвольное перемешивание атомов, молекул, макромолекул, происходящее вследствие их теплового движения. В зависимости от условий протекания этого процесса различают: *взаимодиффузию* (или просто диффузию), наблюдаемую при наличии градиента концентрации или, в общем случае, градиента химического потенциала, и *самодиффузию* – при его отсутствии. При взаимодиффузии поток диффундирующих частиц направлен в сторону убывания концентрации, в результате чего происходит перераспределение вещества в пространстве, выравнивание разностей потенциалов и концентраций. Характеристическая величина такого процесса – коэффициент взаимодиффузии D . В случае одномерной диффузии соотношение между плотностью потока вещества v_d [моль/м² · с] от градиента концентрации dc/dx , т. е. потока через единичную площадку в направлении оси x , определяется уравнением Фика

$$v_d = -D dc/dx,$$

где D (м²/с) – коэффициент диффузии. Знак «минус» означает, что поток направлен в сторону убывания концентрации.

Различают несколько типов коэффициентов диффузии. Их отличие друг от друга удобнее рассмотреть для бинарной системы, состоя-

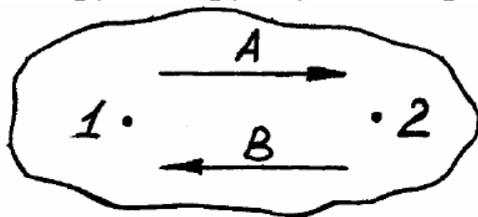


Рис. 25. Схема диффузионных потоков компонентов A и B

щей из компонентов A и B . Если между двумя точками данной фазы существует градиент концентрации компонента A , направленный от точки 1 к точке 2 (рис. 25), то компонент A будет диффундировать, стремясь выровнять концентрации в объеме фазы.

Однако в обратном направлении существует градиент концентрации и поток компонента B .

Скорость выравнивания концентраций в данном случае характеризуется коэффициентом взаимной диффузии D . Величина D зависит от подвижности обоих компонентов и взаимодействия между ними. Поэтому коэффициент взаимной диффузии – наиболее сложная для интерпретации диффузионная характеристика.

Подвижность каждого компонента можно охарактеризовать собственными коэффициентами диффузии, величина которых определяется скоростью перемещения частиц компонента за счет элементарных диффузионных «скачков». Если собственный коэффициент диффузии, например, компонента A , больше, чем у компонента B , то через данное сечение за единицу времени переходит больше частиц A , чем частиц B в обратном направлении. Поэтому возникает «течение» фазы как целого в направлении перемещения компонента B . Это «течение» также переносит определенное количество веществ A и B . Если из суммарного диффузионного потока для данного компонента исключить поток за счет течения вещества, то скорость диффузии компонентов A и B можно выразить

$$v_A = -D_A \frac{dc_A}{dx}; \quad v_B = -D_B \frac{dc_B}{dx}.$$

Коэффициенты D_A и D_B в этих выражениях называют *собственными коэффициентами диффузии*. Собственный коэффициент диффузии совпадает с коэффициентом взаимной диффузии, если $D_A = D_B$. В общем случае между ними существует связь

$$\hat{D} = D_A N_B + D_B N_A,$$

где N_A и N_B – мольные доли компонентов A и B в растворе. Из этого выражения следует, что коэффициент взаимной диффузии равен собственному коэффициенту диффузии того компонента, концентрация которого мала. Действительно, если $N_A \rightarrow 1$, то $N_B \rightarrow 0$, значит, $\hat{D} \approx D_B$. Коэффициент взаимной диффузии и собственный коэффициент диффузии являются коэффициентами гетеродиффузии, так как атомы одного сорта перемещаются в матрице из атомов другого.

Истинный механизм диффузии в любых средах, в том числе и полимерных, описывается молекулярно-кинетическими представлениями об элементарном акте перемещения диффундирующей частицы. Общепринятая точка зрения заключается в том, что основной механизм диффузии в твердых и жидких средах – вакансионный (дырочный) механизм, т. е. элементарный акт диффузии в этом случае будет включать в себя, во-первых, образование вблизи молекулы вакансии – микрополости и, во-вторых, обмен местами между ними.

В рамках дырочной модели диффузии в полимерах существует два подхода: модель активированной диффузии и модель свободного объема. В соответствии с первой моделью перескок молекулы произойдет в том случае, если она обладает энергией, большей или равной энергии активации процесса (E_D). Эта величина равна критической энергии образования микрополости (дырки) необходимого размера и энергии диссоциации межмолекулярных связей.

Недостаток дырочной модели применительно к жидким полимерам в том, что процесс диффузии в жидкости не сводится только к переходу отдельных частиц из одного положения равновесия в другое, как это имеет место в твердых телах. В расплавах диффузию можно рассматривать как процесс, включающий различные небольшие перемещения одновременно многих атомов.

В основе безактивационного механизма диффузии лежит предположение о том, что появление вблизи диффундирующей молекулы микрополости с объемом $V > V_{кр}$ не требует дополнительных затрат энергии, поскольку присущий полимерным диффузионным средам свободный объем непрерывно перераспределяется между различными областями этих сред.

Следует отметить, что особенность высокомолекулярных тел как диффузионных сред для большинства анализируемых систем обусловлена, прежде всего, огромной разницей в размерах макромолекул диффузионной среды и диффундирующих молекул. Очевидно, что в этих системах перемещение мигрирующей молекулы связано с обменом местом не с целой макромолекулой, а лишь с ее небольшой частью – звеном, группой звеньев или иной структурной единицей.

3.2. Исследование диффузии в твердых полимерах

При экспериментальном определении коэффициентов диффузии в твердых полимерах обычно анализируют зависимость концентрации диффундирующего вещества по глубине слоя, в котором происходит диффузия. В этом случае используют решение уравнения второго закона Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Это уравнение описывает процесс накопления диффундирующего вещества в различных точках среды как функцию времени. Оно имеет различные решения в зависимости от условий диффузионного процесса. Если диффундирующее вещество первоначально находится на торцевой поверхности стержня в виде тонкой пленки и диффундирует в объем стержня при постоянной температуре, то изменение концентрации диффундирующего вещества со временем τ и расстоянием описывается уравнением

$$C = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D \tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right),$$

где C_0 – концентрация при $\tau = 0$ и $x = 0$.

Для определенного времени диффузионного отжига ($\tau = \text{const}$) после логарифмирования получим

$$\lg C = \lg \frac{C_0}{\sqrt{\pi D \tau}} - \frac{x^2}{9,2D\tau},$$

$$\lg C = -\frac{0,1086}{D\tau} x^2 + \text{const.}$$

Из этого уравнения следует, что зависимость $\lg C$ от x^2 выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен $-0,1086 / D\tau$ (рис. 26).

Таким образом, для нахождения коэффициента диффузии необходимо знать распределение концентрации диффундирующего вещества по длине образца. В настоящее время для этой цели используют радиоактивные изотопы. Образец разрезают на ряд тонких слоев и определяют активность излучения каждого последовательно снятого слоя.

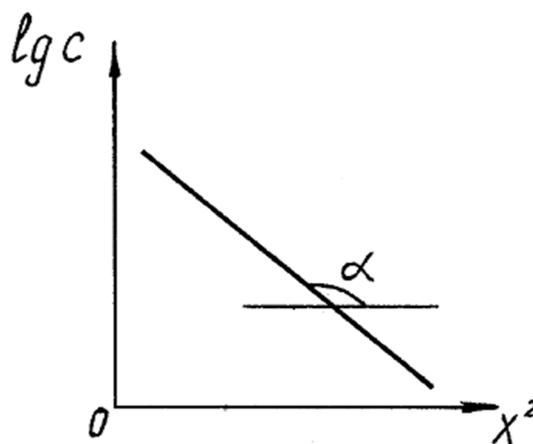


Рис. 26. Зависимость концентрации диффундирующего вещества от квадрата расстояния

3.3. Определение коэффициентов диффузии в расплавах полимеров

С явлением диффузии связана такая характеристика полимеров, как проницаемость. **Проницаемостью** называют процесс переноса массы газов и паров через полимерные материалы. Существуют два основных механизма проникновения газов через твердые тела: фазовая и диффузионная проницаемость. **Фазовая проницаемость** характеризуется потоком газа или пара через какие-то постоянно существующие сквозные капилляры твердого тела, например, через систему сквозных пор. **Диффузионная проницаемость** – это сложный процесс, включающий процессы сорбции газа или пара полимером со сторон образца, с ним соприкасающихся, диффузии атомов или молекул сорбированного вещества через толщу материала и выделения их с противоположной стороны.

Если над расплавом создать атмосферу инертного газа, то растворенный газ десорбируется из полимерного материала в атмосферу. Если слой расплава достаточно тонкий, то конвекцией в его объеме можно пренебречь и считать, что частицы растворенного газа перемещаются в полимерном материале только за счет молекулярной диффузии. Математическая обработка диффузионного процесса из слоя толщиной δ предполагает, что поверхностная десорбция газа происходит быстро, а лимитирующим этапом является диффузия в полимерном материале. Тогда решение диффузионной задачи для достаточно большого времени от начала процесса дает следующее выражение:

$$\frac{Q_t}{Q_0} = 1 - \frac{\delta}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4\delta^2}\right).$$

После логарифмирования имеем

$$\lg\left(1 - \frac{Q_t}{Q_0}\right) = \lg\frac{\delta}{\pi^2} - \frac{\pi^2 Dt}{2,3 \cdot 4\delta^2},$$

где Q_t и Q_0 – количество выделившегося газа за время t и начальное его содержание в расплаве соответственно.

Коэффициент диффузии рассчитывают по опытному значению отношения Q_t / Q_0 для какого-либо t по уравнению

$$D = \frac{2,3 \cdot 4\delta^2}{\pi^2 t} \lg \frac{\delta}{\pi^2 \left(1 - \frac{Q_t}{Q_0}\right)}$$

либо находят по графику, как показано на рис. 27

$$D = -\frac{9,2\delta^2}{\pi} \operatorname{tg}\alpha, \quad \operatorname{tg}\alpha = -\frac{\pi^2 D}{9,2\delta^2}.$$

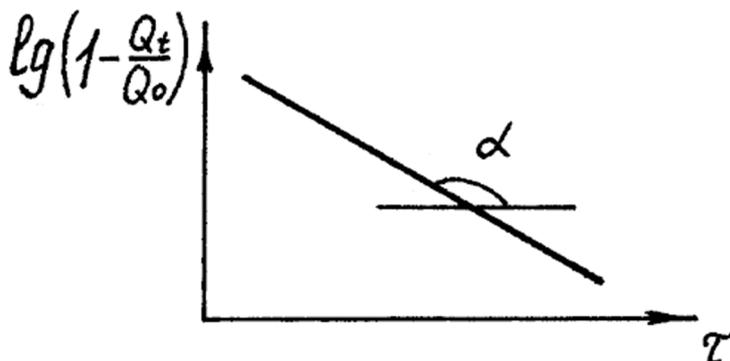


Рис. 27. Графическая зависимость для определения коэффициента диффузии

3.4. Методы расчета коэффициента диффузии

Уравнение Стокса – Эйнштейна

Уравнение Стокса – Эйнштейна связывает коэффициент диффузии с вязкостью среды

$$D = \frac{RT}{6\pi N_A \eta r},$$

где η – динамическая вязкость; r – радиус частицы; N_A – число Авогадро.

При выводе этого уравнения делают предположение, что частицы имеют сферическую форму и их движение подчиняется формуле Стокса

$$v = \frac{F}{f},$$

где v – скорость движения частицы; F – сила, действующая на частицу; $f = 6\pi r \eta$ – коэффициент трения.

Следует заметить, что связь коэффициента диффузии с величиной вязкости в полимерных системах может не подчиняться закону Стокса. Так, при экспериментальных исследованиях ряда полимерных

систем было показано, что коэффициент диффузии обратно пропорционален вязкости в степени, большей единицы, а не в первой, как следует из уравнения Стокса – Эйнштейна. Зачастую различие между опытными и расчетными значениями коэффициента диффузии связано с допущением относительно коэффициента трения, который для диффундирующих частиц атомных размеров принят таким же, как и при движении макроскопических тел в вязкой среде. Применительно к полимерным расплавам уравнение Стокса – Эйнштейна обычно используют для качественной оценки изменения коэффициента диффузии при увеличении или уменьшении вязкости.

Уравнение Нернста – Эйнштейна

Полагая, что электрический ток в полимерах переносится лишь одним ионом, коэффициент диффузии можно рассчитать исходя из уравнения Нернста – Эйнштейна, которое связывает коэффициент диффузии иона с его электрической проницаемостью u

$$D = \frac{RT}{zF} u,$$

где z – заряд иона; F – постоянная Фарадея.

В свою очередь, электрическая подвижность связана с удельной электропроводностью κ уравнением

$$\kappa = czFu,$$

где c – концентрация ионов.

Таким образом, коэффициент диффузии можно выразить как

$$D = \frac{RT}{cz^2F^2} \kappa.$$

В результате проведенных систематических исследований взаимосвязи электропроводности и диффузии в твердых телах в уравнение Нернста – Эйнштейна был введен поправочный множитель α

$$D = \frac{\alpha RT}{cz^2F^2} \kappa.$$

Однако при участии в процессе переноса нескольких частиц, которые могут оказывать влияние друг на друга, уравнение Нернста –

Эйнштейна не всегда будет справедливым. Не учитывает это уравнение и того факта, что диффузия включает еще и совместное перемещение пар ионов (катион – анион), которые, естественно, не участвуют в электропроводности, т. е. в коэффициент диффузии входит не только величина, относящаяся к подвижности иона (аниона или катиона), но еще и слагаемое, обусловленное перемещением пары анион – катион.

Однако значительная вязкость полимеров, а также учет только их унитарной проводимости без влияния других потоков, участвующих в переносе, не позволяют применять уравнение Нернста – Эйнштейна к расплавам полимеров с необходимой точностью.

Контрольные вопросы

1. Как зависит коэффициент взаимной диффузии от концентрации?
2. Что является движущей силой диффузии?
3. Напишите в математической форме зависимости для первого и второго законов Фика.
4. Каков физический смысл коэффициента диффузии? Какая размерность у коэффициента диффузии?
5. Напишите уравнение, выражающее зависимость коэффициента диффузии от температуры.
6. В чем особенность взаимодиффузии и самодиффузии?
7. Каков механизм диффузии в различных средах?
8. В чем заключается вакансионная (дырочная) модель диффузии?
9. В чем заключается безактивационный механизм диффузии?
10. В чем особенность диффузии в высокомолекулярных средах?
11. От чего зависит изменение концентрации диффундирующего вещества по глубине слоя?
12. Какими методами можно найти коэффициент диффузии?
13. Что характеризуют проницаемость и диффузионная проницаемость полимерных материалов?
14. В чем особенности расчета коэффициента диффузии по уравнению Стокса – Эйнштейна?

15. На чем основан расчет коэффициента диффузии по уравнению Нернста – Эйнштейна?

16. Чем ограничено применение уравнения Нернста – Эйнштейна?

17. Какими факторами определяются диффузионные процессы в полимерных материалах?

18. При каких условиях возникают и прекращаются диффузионные процессы в полимерных материалах?

19. Какой этап является лимитирующим при диффузии в полимерных материалах?

20. Для чего нужно знать и исследовать процессы диффузии в полимерных материалах?

Глава 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

4.1. Поведение полимеров в электрическом поле

По электрическим свойствам полимеры делят на диэлектрики, полупроводники и электропроводящие материалы. К *диэлектрикам* относят большинство как полярных, так и неполярных полимеров. К *полупроводникам* относят полимеры с системой сопряженных двойных связей ($C = C$), полупроводниковые качества у них связаны с образованием свободных электронов этих двойных связей. При попадании в электрическое поле такие электроны имеют возможность перемещаться вдоль полимерной цепи, таким образом перенося электрический заряд. Так, полимерами-полупроводниками являются полиацетилен, поливинилены, полинитрилы и некоторые другие. *Электропроводящие материалы* представляют собой полимеры с введенными в них тонкодисперсными электропроводящими наполнителями (например, технический углерод, графит, порошкообразные металлы).

Поведение полимеров в электрическом поле определяется такими характеристиками, как диэлектрическая проницаемость и электропроводность. Электропроводность характеризует способность полимеров пропускать электрический ток под действием внешнего электрического поля. Одна из количественных характеристик электропроводности веществ – электрическое сопротивление R – коэффициент пропорциональности в законе Ома, определяющем связь между падением напряжения U и величиной тока I

$$U = RI.$$

Единица измерения электрического сопротивления, Ом, соответствует сопротивлению такого проводника, через который при падении напряжения в один вольт протекает электрический ток в один ампер.

Чаще используют другую количественную характеристику – удельное электросопротивление ρ , определяемое формулой

$$\rho = RS / l,$$

где l – длина проводника; S – поперечное сечение.

Величину κ , выражаемую как

$$\kappa = 1 / \rho = l / RS,$$

называют удельной электропроводностью. Следовательно, размерность удельной электропроводности См/м (См – сименс, или Ом⁻¹).

Удельная электропроводность вещества характеризует электропроводность объема вещества, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Электропроводность полимеров может быть обусловлена различными носителями зарядов: ионами, свободными и слабосвязанными электронами, а также заряженными ассоциатами макромолекул. При электронной проводимости в переносе электричества участвуют электроны зоны проводимости. Концентрация таких электронов в полимерах практически не изменяется с температурой, поэтому рост температуры, увеличивающий тепловое движение ионов, тормозит движение электронов и приводит к снижению удельной электропроводности. Здесь $d\alpha / dT < 0$. В полупроводниках электроны проводимости возникают по активационному механизму за счет термически активированных переходов с донорных уровней в зону проводимости полупроводника. С ростом температуры вероятность таких активационных переходов растет, а следовательно, и увеличивается концентрация носителей электричества, вместе с ней растет и α .

Перенос электричества ионами также является активационным процессом. Здесь для перехода иона из одного положения в другое необходимо, чтобы он обладал определенным запасом энергии (по сравнению со средней энергией). Этот избыток энергии, называемый *энергией активации электропроводности* E_{α} , необходим для преодоления сил взаимодействия данного иона с окружающими его ионами, а также на образование вакансии (полости), в которую переходит ион. Величина удельной электропроводности, обеспечиваемой активационным механизмом, с ростом температуры увеличивается по экспоненциальному закону

$$\alpha = \alpha_0 \exp(-E_{\alpha} / RT).$$

Рост α происходит вследствие того, что с увеличением температуры увеличивается энергия частиц – носителей электрического тока, и большее их число, обладающее избытком энергии, равным или большим, чем E_{α} , участвует в электропроводности.

В отсутствии внешнего электрического поля дипольные моменты молекул диэлектрика равны нулю (неполярный диэлектрик) или распределены в пространстве хаотически (полярный диэлектрик). В этих случаях суммарный электрический момент диэлектрика равен нулю. При

наложении внешнего электрического поля происходит поляризация диэлектрика. При этом у неполярного диэлектрика происходит смещение электронов и атомных ядер, а у полярного возникает дополнительная поляризация, вызванная ориентацией постоянных диполей по направлению электрического поля. Вследствие поляризации результирующий электрический момент диэлектрика становится отличным от нуля. У большинства диэлектриков в случае сравнительно слабых полей вектор поляризации P связан с напряженностью поля E в той же точке соотношением

$$P = \chi \varepsilon_0 E,$$

где χ – безразмерная не зависящая от E величина, называемая *диэлектрической восприимчивостью диэлектрика*; ε_0 – электрическая постоянная в системе СИ, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м.

Возникающее внутри диэлектрика электрическое поле характеризуют с помощью вектора электрического смещения, который определяется соотношением

$$D = \varepsilon_0 (1 + \chi) E = \varepsilon_0 \varepsilon E.$$

Безразмерную величину $\varepsilon = 1 + \chi$ называют *диэлектрической проницаемостью среды*, она показывает, во сколько раз сила электрических взаимодействий двух зарядов в диэлектрике меньше, чем в вакууме.

Если снять внешнее электрическое поле, приложенное к полимерному диэлектрику, то вследствие теплового движения через некоторое время поляризация полимерного образца исчезает, и он возвращается в прежнее равновесное состояние. Такой процесс перехода системы в равновесное состояние называют *диэлектрической релаксацией*, он характеризуется временем релаксации τ .

Если к полимерному диэлектрику приложить переменное электрическое поле, то диэлектрические свойства полимера будут зависеть от соотношения между частотой изменения приложенного внешнего электрического поля и временем диэлектрической релаксации. В данном случае поляризация диэлектрика будет не успевать следовать за изменением поля, и вектор электрического смещения D будет отставать по фазе от напряженности электрического поля E . Возникновение сдвига фаз, определяемого углом δ , приводит к тому, что диэлектрическая проницаемость оказывается комплексной величиной и соотношение между векторами D и E принимает вид

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon^* E,$$

где $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ (здесь $i = \sqrt{-1}$; напомним, что символ i показывает, какое из двух действительных чисел является мнимой частью комплексного числа). Действительную часть ε^* , обозначаемую ε' , называют *относительной диэлектрической проницаемостью*; она определяется процессом поляризации диэлектрика и показывает, во сколько раз большее количество энергии запасается в конденсаторе при замене вакуума диэлектриком. Мнимую часть ε'' комплексной диэлектрической проницаемости называют *фактором диэлектрических потерь*; последние представляют собой ту часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в виде теплоты. Наряду с ε'' диэлектрические потери могут быть охарактеризованы с помощью тангенса угла диэлектрических потерь

$$\operatorname{tg}\delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$$

В области релаксации дипольной поляризации величина $\operatorname{tg}\delta$ определяется химическим строением и структурой полимеров, а также наличием в них примесей. Кроме того, $\operatorname{tg}\delta$ сильно зависит от частоты поля и температуры для полярных полимеров и слабо зависит от этих факторов для неполярных полимеров. Чем меньше значение $\operatorname{tg}\delta$, тем ниже диэлектрические потери и лучше электроизоляционные свойства полимера. Использование в производственных условиях методики измерения $\operatorname{tg}\delta$ во времени позволяет, в частности, непрерывно контролировать в автоматическом режиме процесс отверждения полимера.

4.2. Определение энергии активации электропроводности полимера

Температурная зависимость электропроводности заданного полимера может быть измерена с помощью установки, показанной на рис. 28. Перед опытом в нагревательную печь (1) помещают тигель (2) с исследуемым расплавом полимера. Печь включают и нагревают до заданной температуры. После плавления полимера в него погружают два электрода (3). Электроды присоединяют к кондуктометру (4) – прибору для измерения сопротивления. Основным элементом конструкции кондуктометра – мост переменного тока. Переменный ток используют для того, чтобы устранить влияние электролиза, свойственного ионным проводникам в случае постоянного тока.

Измерение R при заданной температуре проводят несколько раз (от 3 до 5) и определяют их среднее значение. Затем печь выключают и по мере ее охлаждения проводят измерения сопротивлений при других температурах.

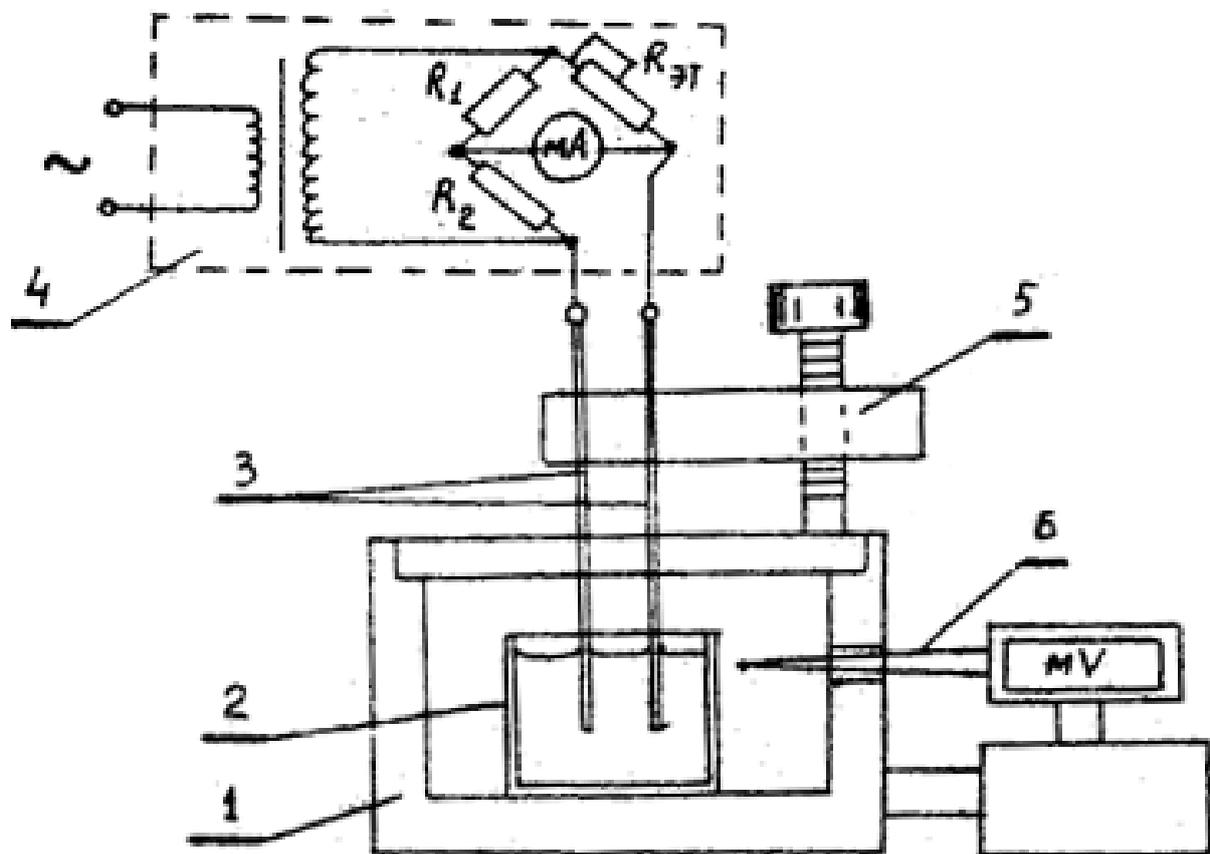


Рис. 28. Схема установки для измерения удельной электропроводности: 1 – нагревательная печь; 2 – тигель с расплавом полимера; 3 – электроды; 4 – кондуктометр; 5 – держатели электродов; 6 – термопара

Вычисления удельной электропроводности проводят по формуле $\kappa = l / RS$,

где величина l / S – постоянная ячейки, зависящая от расположения и размеров электродов. Для определения l / S готовят ячейку, аналогичную по геометрическим параметрам взятой для исследования полимера. Данную ячейку заполняют жидкостью с известной величиной удельной электропроводности κ_0 . Например, водным раствором солей KCl или NaCl. Определив сопротивление эталонной жидкости R_0 , вычисляют постоянную ячейки

$$l / S = R_0 \kappa_0.$$

Рассчитав значения ϵ для различных температур, строят график в координатах $\ln \epsilon - T^{-1}$. В данных координатах зависимость

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp(-E_{\epsilon} / RT)$$

выражается прямой линией

$$\ln \epsilon = \ln \epsilon_0 - E_{\epsilon} / RT.$$

Величину E_{ϵ} определяют по тангенсу угла наклона прямой, полученной на графике $E_{\epsilon} = R \operatorname{tg} \alpha$, а $\ln \epsilon_0$ определяют по отрезку, отсекаемому на оси ординат при $T^{-1} = 0$.

4.3. Определение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полимеров

Для измерения используют мост переменного тока, обеспечивающий отдельный отсчет по емкости и тангенсу угла потерь. Схема измерительной установки для определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь показана на рис. 29.

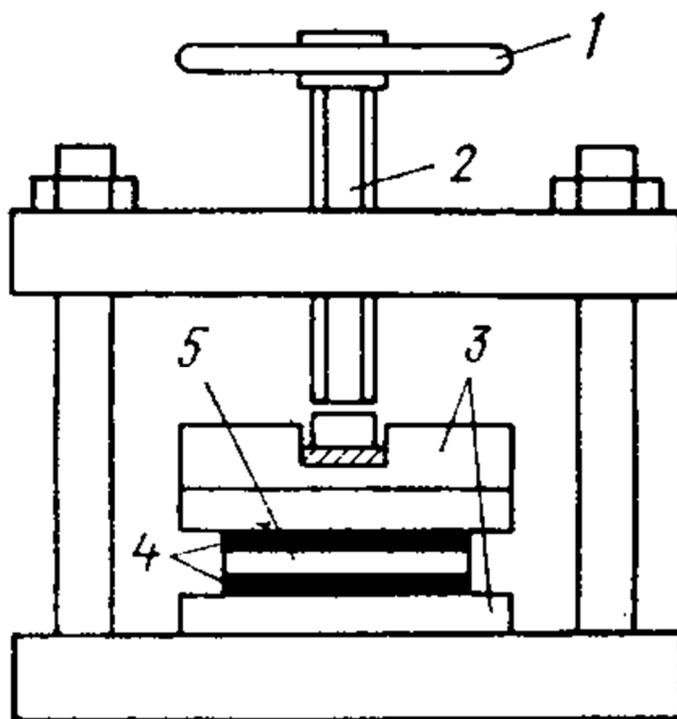


Рис. 29. Схема измерительной установки для определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь:
1 – рукоятка винта; 2 – винт; 3 – фторопластовые прокладки; 4 – электроды; 5 – образец

С помощью микрометра измеряют толщину образца полимера и помещают его между электродами испытательной камеры. Винтовым прессом обеспечивают плотное прилегание электродов к образцу. Отмечают показания прибора: значения емкости конденсатора C и фактора потерь $\operatorname{tg}\delta$.

Диэлектрическую проницаемость рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = C / C_0,$$

где C и C_0 – измеренная емкость исследуемого образца и емкость конденсатора в вакууме соответственно. Для круглых пластин емкость конденсатора в вакууме рассчитывают по формуле

$$C_0 = F / 4\pi b = d^2 / 16b,$$

где F – контактная поверхность электрода, см^2 ; b – толщина образца, см ; d – диаметр электрода, см .

За окончательный результат принимают средние арифметические значения ε и $\operatorname{tg}\delta$, полученные при трех измерениях.

В работе необходимо сопоставить значение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для ряда исследуемых полимеров и сделать вывод об их электроизоляционных свойствах.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте релаксационные свойства полимеров.
2. Дайте общую характеристику диэлектриков, полупроводников и электропроводящих полимерных материалов.
3. Какие показатели характеризуют диэлектрические свойства полимеров?
4. Что называют диэлектрической проницаемостью и диэлектрическими потерями полимерных диэлектриков?
5. Как осуществляется перенос зарядов в полимерных материалах и от каких факторов он зависит?
6. На какие группы делят материалы в зависимости от их поведения в электрическом поле?
7. Какими показателями характеризуются электрические свойства полимеров?
8. Чем обусловлена электропроводность полимеров? Что характеризует энергия активации электропроводности?

9. Чему равны дипольные моменты молекул диэлектрика при отсутствии внешнего электрического поля?
10. Как зависят электрические свойства от температуры?
11. От чего зависят диэлектрические показатели полимера в переменном электрическом поле?
12. Чем характеризуется состояние поляризации диэлектрика и при каких условиях оно возникает?
13. Почему при определении электрических свойств полимеров применяют переменный ток?
14. Как можно повысить электропроводящие свойства полимерных материалов?
15. Какие полимеры являются полупроводниками?
16. Что является количественной характеристикой электропроводности?
17. Что характеризует удельная электропроводность вещества?
18. В чем физический смысл вектора электрического смещения?
19. Что показывает диэлектрическая проницаемость среды?
20. Для чего нужно знать и исследовать электрические свойства полимеров?

Глава 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

5.1. Оптическая характеристика полимеров

С точки зрения светопропускания и других оптических свойств полимеры ведут себя очень дифференцированно. В промышленности известны пластики как с превосходными оптическими характеристиками, так и не имеющие таких качеств. К первой группе можно отнести поликарбонат, широко применяющийся в качестве замены силикатного стекла, а также полиметилметакрилат (ПММА), известный под названием «оргстекло».

Оптические свойства – это свойства, характеризующие взаимодействие полимеров с электромагнитным излучением оптического диапазона. Почти все пластмассы, если толщина изготовленного из них изделия ниже некоторого предела, становятся полупрозрачными, и только некоторые пластмассы полностью прозрачны. Прозрачность или полупрозрачность пластмассы зависит в первую очередь от структуры полимера. Все аморфные пластмассы прозрачны, а кристалличность способствует увеличению плотности материала, что снижает скорость распространения света и приводит к возрастанию показателя преломления.

Если размер кристалла становится больше, чем длина видимого света, то луч света, проходя через множество кристаллических и аморфных областей, рассеивается и прозрачность материала уменьшается. Большие единичные кристаллы рассеивают свет под широкими углами, и это приводит к появлению мутности.

Как правило, частично кристаллические полимеры полупрозрачны, при этом их прозрачность может быть улучшена путем закалки или в процессе сополимеризации. Важное влияние на свойства оптических полимеров оказывают дефекты, которые зависят как от структурных особенностей материала, так и от выбранных температурно-временных режимов их синтеза и переработки. В зависимости от метода и параметров процесса переработки в широких пределах могут изменяться характеристики светорассеяния одного и того же полимера. К числу основных оптических свойств относят показатель преломления и светопропускание (прозрачность).

Показатель преломления представляет собой фундаментальную характеристику прозрачных материалов. Величина показателя преломления играет первостепенную роль при разработке линз для камер, микроскопов и других оптических систем. Показатель преломления, также называемый индексом рефракции, определяется как отношение скоростей света в вакууме (или в воздухе) и данной среде. Показатель преломления большинства пластмасс очень близок к показателю преломления стекла.

Существует два основных метода измерения показателя преломления. Первый метод, называемый *рефрактометрическим*, основан на использовании рефрактометра. Альтернативный метод – *микроскопический* – состоит в использовании микроскопа не менее чем с 200-кратным увеличением. Рефрактометрический метод предпочтительнее микроскопического, поскольку он дает более точные результаты.

Светопропускание (прозрачность) показывает, какая доля падающего на поверхность полимера светового потока проходит без изменения направления через слой определенной толщины. Прозрачность учитывает как поглощение, так и рассеяние света. Максимальная прозрачность полимеров в видимом диапазоне составляет 92 – 94 %. Стеклообразные аморфные полимеры обычно прозрачны и бесцветны. С появлением оптических неоднородностей как на поверхности, так и в объеме полимерных материалов прозрачность уменьшается, а мутность возрастает.

Как и большинство насыщенных соединений, не содержащих кратных связей, полимеры прозрачны в ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра. При исследовании полимеров используют в основном спектры поглощения. Для количественного определения оптической плотности по ультрафиолетовым спектрам используют закон Бугера – Ламберта – Бера, из которого следует, что

$$D = c \varepsilon l,$$

где D – оптическая плотность; c – концентрация исследуемого вещества; ε – коэффициент поглощения, отнесенный к единице толщины поглощающего слоя (1 см) и единице концентрации испытуемого образца (1 моль/л); l – толщина поглощающего слоя.

5.2. Рефрактометрические методы исследования полимеров

Основной параметр, характеризующий полимер при исследовании его оптических свойств, – *показатель преломления*, который определяет изменение направления светового луча при переходе из воздуха в полимерный материал. Угол падения i и угол преломления j связаны соотношением

$$n = \frac{\sin i}{\sin j},$$

где n – относительный показатель преломления полимера, т. е. определенный относительно показателя преломления воздуха.

Показатель преломления служит важным критерием чистоты и однородности полимера. Однако кроме показателя преломления часто используют более сложный параметр – *удельную и молекулярную рефракцию*. Для расчета молекулярной рефракции обычно используют одно из следующих уравнений:

$$R = \frac{n^2 - 1M}{n^2 + 2\rho} \quad \text{или} \quad R = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha,$$

где α – поляризуемость структурных единиц системы; M – молекулярная масса; ρ – плотность вещества; N_A – число Авогадро.

Широкому распространению рефрактометрии как одного из физических методов анализа способствовало ценное совмещение в нем высокой точности, технической простоты и доступности.

Молекулярная рефракция определяется способностью электронных оболочек ионов системы деформироваться электрическим полем других ионов. Многие физические и химические свойства веществ, в том числе полимеров, определяются величиной деформируемости электронных оболочек (поляризуемостью). Именно поэтому рефрактометрические методы анализа являются структурно-чувствительными методами.

На практике показатель преломления полимеров измеряют различными способами. Кратко рассмотрим некоторые из них.

1. Измерение показателей преломления на гониометрах.

Гониометр – прибор, имеющий неподвижный коллиматор (трубу, через щель которой падает луч света на образец) и зрительную трубу, которая может поворачиваться вокруг вертикальной оси и слу-

жит для определения направления лучей, преломленных или отраженных образцом. Образец в этом приборе должен быть выполнен в виде призмы, причем чем лучше отполированы преломляющие грани, тем выше точность измерений. При повышенных требованиях к образцу точность абсолютных измерений показателей преломления полимеров достигает 10^{-6} .

2. Измерение показателей преломления с помощью рефрактометров.

А. *Рефрактометр Хилькер – Ченса*. Основная деталь этого рефрактометра – V-образный призмный блок из двух отполированных и имеющих оптический контакт 45 – 90 – 45-градусных призм. В образующую этими призмами прямоугольную полость помещают образец, который должен иметь две почти перпендикулярные грани. Их смачивает контактная жидкость, показатель преломления которой достаточно близок к измеряемому показателю преломления образца. Жидкость заполняет неровности поверхности образца, поэтому отпадает необходимость его полировки. Это упрощает и ускоряет измерение. Если преломляющие углы крайних призм равны 45° , а средней призмы (образца) – точно 90° , то

$$n = \sqrt{N^2 + \sin \beta \sqrt{N^2 - \sin^2 \beta}},$$

где N – показатель преломления крайних призм; β – угол отклонения после прохождения лучом трех призм.

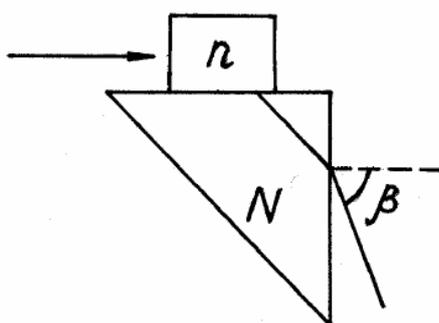


Рис. 30. Схема хода лучей в рефрактометре

Б. *Рефрактометры типа Пульфриха*. Особенность этих рефрактометров – использование источников света с линейчатым спектром и измерительных призм с преломляющим углом 90° . Ход лучей в рефрактометре показан на рис. 30.

Устройство для измерения угла β состоит из зрительной трубы, соединенной с лимбом, и спирального микрометра. При рассмотрении границы полного внутреннего отражения в трубе наблюдается ряд спектральных полос, взаимное расположение которых зависит от соотношения численных значений дисперсии измеряемого вещества и стекла призмы. Точность в определении Δn данным методом равна $\pm 1 \cdot 10^{-5}$.

В. *Рефрактометр ИРМ-1*. В основе этого прибора лежит явление френелевой дифракции. Большое достоинство метода – возможность проведения измерений на образцах почти произвольной формы, что освобождает их от шлифовки и полировки. Метод является дифференциальным и сводится к измерению разности показателей преломления исследуемого образца, эталона и жидкости, в которую их погружают. Иммерсионную жидкость подбирают так, чтобы для одной длины волны видимого света ее показатель преломления был такой же, как у эталона, а для другой – совпадал с показателем преломления исследуемого образца. Из-за разности хода лучей интерференционная картина смещается, и, зная число полос P , проходящих мимо края эталона при измерении длины волны от λ_3 до λ_0 , определяют n по формуле

$$n = n_3 \pm P \lambda_0 / l,$$

где n_3 – показатель преломления эталона для λ_0 ; l – толщина эталона. Знак «плюс» берется при $\lambda_3 > \lambda_0$, а знак «минус» – при $\lambda_3 < \lambda_0$.

Существуют и другие типы рефрактометров, предназначенных для различных видов измерений. Однако принципы их действия во многом подобны описанным выше.

5.3. Связь показателя преломления с другими физико-химическими свойствами полимеров

1. *Плотность*. Анализ приведенных формул (9), полученных из общей электромагнитной теории света и теории диэлектриков, показывает, что

$$\frac{n^2 - 1M}{n^2 + 2\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha,$$

т. е. $n = f(\alpha, \rho)$.

При опытном сопоставлении действительно наблюдается некоторая функциональная зависимость между показателем преломления и плотностью полимера (рис. 31).

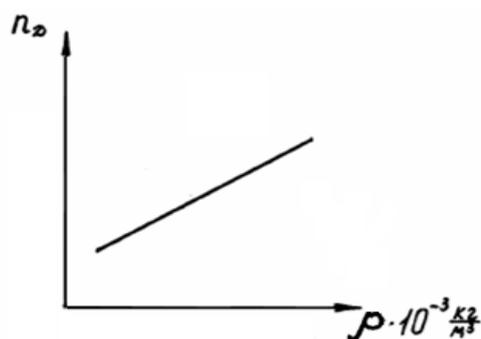


Рис. 31. Зависимость показателя преломления от плотности оптических полимеров

2. *Дисперсия света*. Дисперсией света называют зависимость показателей преломления от длины волны. Характер этой зависимости описывается формулой

$$n \approx 1 + \frac{N_A e^2}{2\pi m} \sum_k \frac{f_k}{v_{0k}^2 - v^2},$$

из которой видно, что при увеличении частоты ν (уменьшение длины волны) дисперсия n возрастает. Такой вид зависимости $n = f(\lambda)$ для прозрачных бесцветных веществ называют *нормальной дисперсией*. Вблизи полос поглощения наблюдается обратный ход кривых $n = f(\lambda)$ (*аномальная дисперсия*).

Между преломлением и поглощением света в полимере существует связь

$$n(\nu_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\zeta(\nu) \nu d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2}, \quad (10)$$

где $n(\nu_0)$ – показатель преломления для фиксированной частоты ν_0 ; $\zeta(\nu)$ – показатель поглощения.

Выражение (10) называют соотношением Крамерса – Кронига, оно позволяет определить n в ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной областях по известным спектрам поглощения, что не всегда можно сделать с помощью приборов. Некоторое влияние на ход дисперсии оказывает и поглощение в инфракрасной области. На практике вместо формулы (10) применяют более грубые эмпирические выражения, например формулу Коши

$$n_\lambda = a \frac{b}{\lambda^2}.$$

Параметры a и b определяются при задании λ_1 и λ_2 и измерениях n_λ .

5.4. Спектрофотометрические методы исследования

Кроме однородности полимеры различаются между собой пропусканием света. Этот параметр характеризует потерю световой энергии, обусловленную отражением лучей от поверхности полимера, их поглощением и рассеянием полимерным материалом.

Поверхность полимера можно характеризовать коэффициентом отражения ρ , а также коэффициентом пропускания τ , который равен отношению светового потока на входе в полимер к его величине на выходе. Для всякой поверхности соблюдается соотношение

$$\rho + \tau = 1.$$

Коэффициент отражения зависит от показателя преломления полимера, угла падения лучей, а также от расположения плоскости поляризации относительно направления падения луча (теория Френеля). При нормальном падении света

$$\rho = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2.$$

Коэффициент пропускания слоя полимера толщиной x определяется следующим соотношением:

$$\tau_x = \frac{\Phi_x}{\Phi_0},$$

где Φ_x – световой поток, прошедший в полимере путь x ; Φ_0 – падающий световой поток. Коэффициент пропускания полимера описывается также формулой

$$\tau_x = e^{-\epsilon x},$$

где e – натуральный показатель ослабления.

Часто для удобства расчетов оперируют величиной, называемой *оптической плотностью*,

$$A = \lg \tau = \lg I_0 / I,$$

где I_0 и I – интенсивность света на входе и выходе из полимера соответственно. Ослабление светового потока в полимерах происходит вследствие двух явлений – поглощения и рассеяния света.

Поглощение заключается в том, что часть энергии светового потока переходит к имеющимся ионам (комплексам), в результате чего происходит возбуждение некоторых электронов и переход их на более высокие энергетические уровни.

Рассеяние света заключается в том, что часть энергии потока диффузно распространяется по всем направлениям. Это явление связано с микронеоднородностью полимера и приводит к изменению показателя преломления в различных его микрообъемах, находящихся на расстояниях, сравнимых с длиной волны падающего света. Микронеоднородность обусловлена различием структуры и микронапряжений, а также концентраций компонентов в малых объемах. Коэффициент

рассеяния зависит от длины волны падающего света, его поляризации и направления наблюдения.

Использование спектрофотометрических методов позволяет получать данные, которые обычно представляют в виде графиков, где по оси абсцисс откладывают длину волны, а по оси ординат – оптическую плотность A или коэффициент поглощения. Анализ таких зависимостей позволяет:

1) установить влияние длины волны на величину поглощения светового потока;

2) по виду спектральных линий судить о том, какие ионы присутствуют в полимере в виде примесей (качественный анализ);

3) измеряя изменение оптической плотности полимерного материала в зависимости от концентрации, проводить количественное определение ионов примеси. В этом случае используют закон Бугера – Ламберта – Бэра.

Контрольные вопросы

1. Приведите примеры оптически прозрачных и непрозрачных полимеров.

2. От каких характеристик зависит прозрачность полимерного материала?

3. Какие показатели характеризуют оптические свойства полимерного материала?

4. Что называют показателем преломления?

5. Какие методы используют для определения показателя преломления? Какой из них предпочтительней и почему?

6. Что называют светопропусканием?

7. Что следует из закона Бугера – Ламберта – Бэра?

8. Какой показатель характеризует соотношение между углом падения и углом отражения?

9. Чем определяется молекулярная рефракция?

10. Перечислите рефрактометрические методы определения показателя преломления. В чем суть каждого из них?
11. В основе работы какого рефрактометра лежит явление френелевой дифракции?
12. Как показатель преломления зависит от плотности полимерного материала?
13. Что можно определить по соотношению Крамерса – Кронига?
14. От каких параметров в соответствии с теорией Френеля зависит коэффициент отражения?
15. Что характеризует оптическая плотность?
16. В чем физическая сущность поглощения световой энергии?
17. С каким оптическим параметром связана микронеоднородность полимерного материала?
18. Что позволяет установить зависимость оптической плотности от длины волны?
19. Какие методы применяют для определения коэффициента пропускания полимерного материала?
20. Для чего нужно знать и исследовать оптические свойства полимерного материала?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пособие призвано оказать помощь студентам при изучении тем по физическим и химическим свойствам полимерных материалов, а также проведении исследовательских работ по данной тематике.

На основании изложенного в пособии материала можно заключить, что при охлаждении полимерных расплавов с определенной скоростью существуют две возможности образования твердого тела: кристаллизация и затвердевание переохлажденного расплава без существенного изменения его структуры. Последний процесс называют стеклованием или процессом аморфного затвердевания. Охлаждение расплава до температуры ниже точки плавления приводит к постепенному нарастанию вязкости. Когда ее величина достигает предела, характерного для каждой конкретной системы, метастабильная жидкость затвердевает с образованием стеклообразного твердого тела. При обычных скоростях охлаждения расплав затвердевает аморфно, если подвижность частиц жидкости достаточно ограничена, чтобы предотвратить кристаллизацию. Стеклообразное состояние вещества отличается изотропностью свойств, что является следствием ближнего порядка в расположении частиц.

Все структурные параметры и большинство свойств полимеров имеют статистический характер и зависят от той конфигурации частиц, которая оказалась «замороженной». Структура полимера и его свойства тесно связаны со скоростью охлаждения расплава. В связи с этим полимер одного состава, полученный при различных скоростях охлаждения, будет иметь различные структуры и свойства.

Полимерные материалы в процессе эксплуатации или хранения могут контактировать с агрессивными средами, под действием которых протекают следующие процессы: сорбция компонентов агрессивной среды, десорбция из полимерного материала различных добавок, химическая деструкция, растворение полимера, изменение физической структуры (степени кристалличности, микропористости и т. д.). Под действием этих процессов происходит изменение эксплуатационных свойств полимерных материалов: оптических, диэлектрических, сорбционных, диффузионных и т. п. Поэтому важной задачей является оценка стойкости и предсказание долговечности полимерного материала, для чего необходимо проводить те или иные физико-химические измерения.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Тагер, А. А.** Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с. – ISBN 978-589-176-437-8.
2. **Крыжановский, В. К.** Прикладная физика полимерных материалов / В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов ; С.-Петербург. гос. технол. ин-т (техн. ун-т). – СПб. : Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2001. – 261 с. – ISBN 5-230-09639.
3. **Бартенев, Г. М.** Физика полимеров / Г. М. Бартенев, С. Я. Френкель. – Л. : Химия, 1990. – 432 с. – ISBN 5-7245-0554-1.
4. **Амирова, Л. М.** Физикохимия полимеров : учеб. пособие / Л. М. Амирова, И. Н. Сидоров, К. А. Андрианова. – Казань : Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2005. – 220 с. – ISBN 5-7579-0849-1.
5. **Дорожкин, В. П.** Химия и физика полимеров : учеб. пособие / В. П. Дорожкин, Е. М. Галимова. – 2-е изд., стер. – Нижнекамск : Нижнекам. хим.-технол. ин-т (фил.) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2013. – 240 с.
6. **Куренков, В. Ф.** Химия и физика высокомолекулярных соединений : учеб. пособие для вузов / В. Ф. Куренков. – 3-е изд., перераб. и доп. – Казань : Бутлеровское наследие, 2009. – 292 с.
7. **Карасева, С. Я.** Химия и физика полимеров : лаб. практикум / С. Я. Карасева, Ю. А. Дружинина ; Самар. гос. техн. ун-т. – Самара : СамГТУ, 2009. – 101 с.
8. **Семчиков, Ю. Д.** Введение в химию полимеров : учеб. пособие / Ю. В. Семчиков, С. Ф. Жильцов, С. Д. Зайцев. – 2-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2014. – 222 с. – ISBN 978-5-8114-1325-6.
9. Методы исследования современных полимерных материалов : учеб.-метод. пособие / сост. О. Г. Замышляева. – Н. Новгород : ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2012. – 90 с.
10. **Аскадский, А. А.** Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования : учебник / А. А. Аскадский, М. Н. Попова, В. И. Кондращенко ; под общ. ред. А. А. Аскадского. – М. : Изд-во АСВ, 2015. – 407 с. – ISBN 978-5-4323-0072-0.

11. **Кулезнев, В. Н.** Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнеv. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : КолосС, 2007. – 367 с. – ISBN 978-5-9532-0466-8.

12. **Сутягин, В. М.** Физико-химические методы исследования полимеров : учеб. пособие / В. М. Сутягин, А. А. Ляпков – 2-е изд., стер. – Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2010. – 140 с. – ISBN 978-5-98298-707-5.

13. **Тугов, И. И.** Химия и физика полимеров : учеб. пособие для вузов / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М. : Химия, 1989. – 432 с. – ISBN 5-7245-0243-7.

14. Анализ конденсационных полимеров / Л. С. Калинина [и др.]. – М. : Химия, 1984. – 296 с.

15. **Чалых, А. Е.** Диффузия в полимерных системах / А. Е. Чалых. – М. : Химия, 1987. – 312 с.

16. **Виноградов, Г. В.** Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М. : Химия, 1977. – 440 с.

17. **Луцейкин, Г. А.** Методы исследования электрических свойств полимеров / Г. А. Луцейкин. – М. : Химия, 1988. – 160 с.

18. **Блайт, Э. Р.** Электрические свойства полимеров / Э. Р. Блайт, Д. Блур. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 374 с. – ISBN 978-5-9221-0893-5.

19. **Гуль, В. Е.** Электропроводящие полимерные композиции / В. Е. Гуль, Л. З. Шенфиль. – М. : Химия, 1984. – 240 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	4
1.1. Общие сведения о полимерных материалах.....	4
1.2. Фазовые и физические состояния полимеров	8
1.3. Растворимость и растворы полимеров.....	12
<i>Контрольные вопросы</i>	16
Глава 2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	17
2.1. Вязкость расплавов и растворов	17
2.2. Измерение вязкости расплавов и растворов	22
2.3. Измерение текучести расплавов	27
2.4. Измерение вязкости разбавленных растворов полимеров....	33
2.5. Измерение вязкости полимеров в высокоэластичном состоянии.....	35
2.6. Поверхностное натяжение	40
2.7. Измерение поверхностного натяжения.....	43
2.8. Определение плотности	48
2.9. Определение плотности жидких полимеров	49
2.10. Определение плотности твердых полимеров	52
<i>Контрольные вопросы</i>	54
Глава 3. ДИФФУЗИЯ	56
3.1. Общие сведения о диффузии	56
3.2. Исследование диффузии в твердых полимерах	58
3.3. Определение коэффициентов диффузии в расплавах полимеров.....	60

3.4. Методы расчета коэффициента диффузии	61
<i>Контрольные вопросы</i>	63
Глава 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	65
4.1. Поведение полимеров в электрическом поле	65
4.2. Определение энергии активации электропроводности полимера	68
4.3. Определение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полимеров	70
<i>Контрольные вопросы</i>	71
Глава 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	73
5.1. Оптическая характеристика полимеров	73
5.2. Рефрактометрические методы исследования полимеров ...	75
5.3. Связь показателя преломления с другими физико-химическими свойствами полимеров	77
5.4. Спектрофотометрические методы исследования	78
<i>Контрольные вопросы</i>	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	82
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	83

Учебное издание

КУХТИН Борис Александрович
ПИКАЛОВ Евгений Сергеевич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ИХ РАСПЛАВОВ

Учебное пособие

Редактор Е. А. Платонова

Технический редактор Ш. Ш. Амирсейидов

Компьютерная верстка Л. В. Макаровой, А. Н. Герасина

Корректор О. В. Балашова

Выпускающий редактор А. А. Амирсейидова

Подписано в печать 03.11.23.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 5,12. Тираж 30 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, г. Владимир, ул. Горького, 87.