



Презентация на тему:
Теплофизические свойства полимеров.
Методы определения теплостойкости
полимеров.

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

физические

химические

механические

электрически
е

тепло-
физические

тепло-
емкость

тепло-
проводность

температуро-
проводность

тепловое
расширение

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Удельная теплоемкость при постоянном давлении c_p - количество теплоты, поглощаемое единицей массы материала при нагревании на 1К при постоянном давлении (c_v – удельная теплоемкость при постоянном объеме)

Размерность c_p – Дж/(кг·К), Дж/(моль ·К)

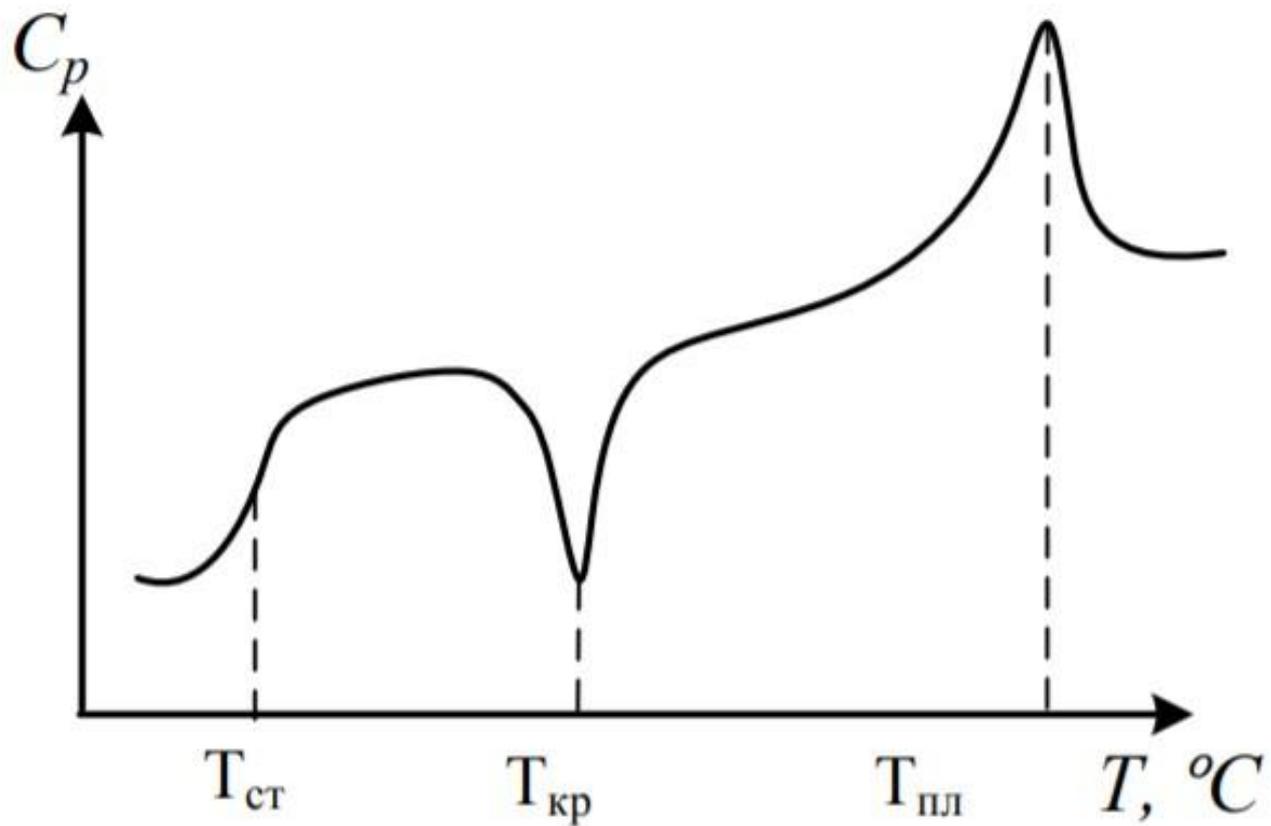
Удельная теплоемкость зависит от:

- вида и структуры полимера
- температуры
- ...

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

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

ТЕПЛОЕМКОСТЬ



Температурная зависимость теплоемкости полимера

Удельная теплоемкость смеси

$c_{\text{уд. смеси}}$ примерно аддитивно определяется массовой долей КОМПОНЕНТОВ:

$$c_{\text{уд. смеси}} = \frac{c_{\text{уд.1}} \cdot m_1 + c_{\text{уд.2}} \cdot m_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots}$$

$c_{\text{уд1}}, c_{\text{уд2}}$ - средние удельные теплоемкости КОМПОНЕНТОВ

m_1, m_2 - массовые доли КОМПОНЕНТОВ

Методы определения удельной теплоемкости

- ДТА (Дифференциальный Термический Анализ)
- ДСК (Дифференциальная Сканирующая Калориметрия)

ГОСТ Р 56754-2015 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 4. Определение удельной теплоемкости

ГОСТ Р 57712-2017 Композиты полимерные. Метод определения удельной теплоемкости

ГОСТ Р 57969-2017 Композиты полимерные. Определение удельной теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии с температурной модуляцией

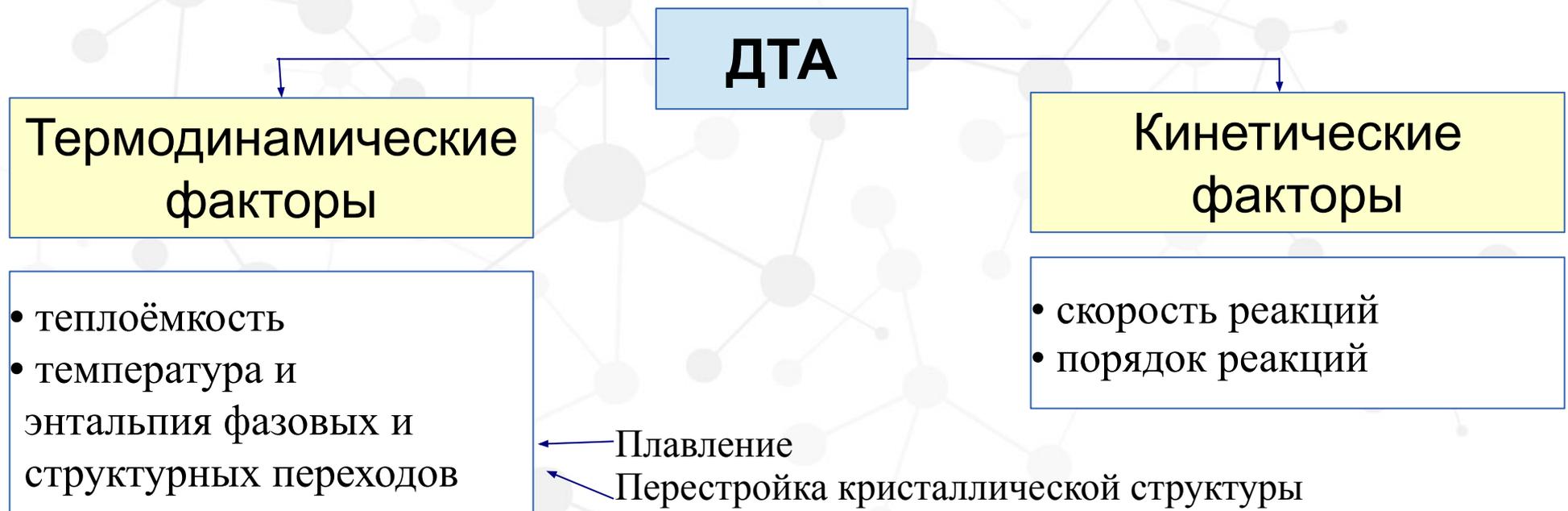
A background network diagram consisting of numerous grey circular nodes of varying sizes connected by thin grey lines, forming a complex, interconnected web-like structure.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ДТА)

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ (ДТА)

метод, в котором регистрируется разность температур исследуемого образца и стандартного вещества, как функции времени или температуры при нагревании их в идентичных температурных условиях с определенной скоростью.

Предложил В. Робертс-Остин в 1891 г.



↑
Реакции дегидратации, диссоциации, полимеризации, отверждения, окисления, восстановления, разложения

вещества на 1 К или $1\text{ }^\circ\text{C}$ (T) при постоянном давлении (p):

$$C_p = Mc_p = \Delta Q/n \Delta T \quad (34.10)$$

[в $\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (СГС) или $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (СИ)], где $n = m/M$ — число молей.

Удельную теплоемкость обычно определяют в калориметрах, однако значительно удобнее использовать для этой цели высокоэффективные ДТА — ДСК-методы. При применении последних вначале получают кривую для пустой ячейки (верхняя кривая на рис. 34.17). Затем ячейку заполняют образцом и вновь записывают кривую в том же режиме. Удельная теплоемкость (c_p) при температуре (T) тогда определяется как

$$(c_p)_T = (\Delta T_a + \Delta T_b) K/mq, \quad (34.11)$$

где ΔT_a — абсолютная дифференциальная температура для пустой ячейки, ΔT_b — абсолютная дифференциальная температура для образца, K — калибровочный коэффициент при температуре T [в $\text{кал} \cdot \text{с}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (СГС) или $\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (СИ)], m — масса полимерного образца, q — скорость нагревания [в градусах Цельсия в секунду (СГС) или кельвинах в секунду (СИ)]. Точность определения удельной теплоемкости ДТА — ДСК-методами в температурном интервале $-100 - +600^\circ\text{C}$ составляет $\pm 2\%$.

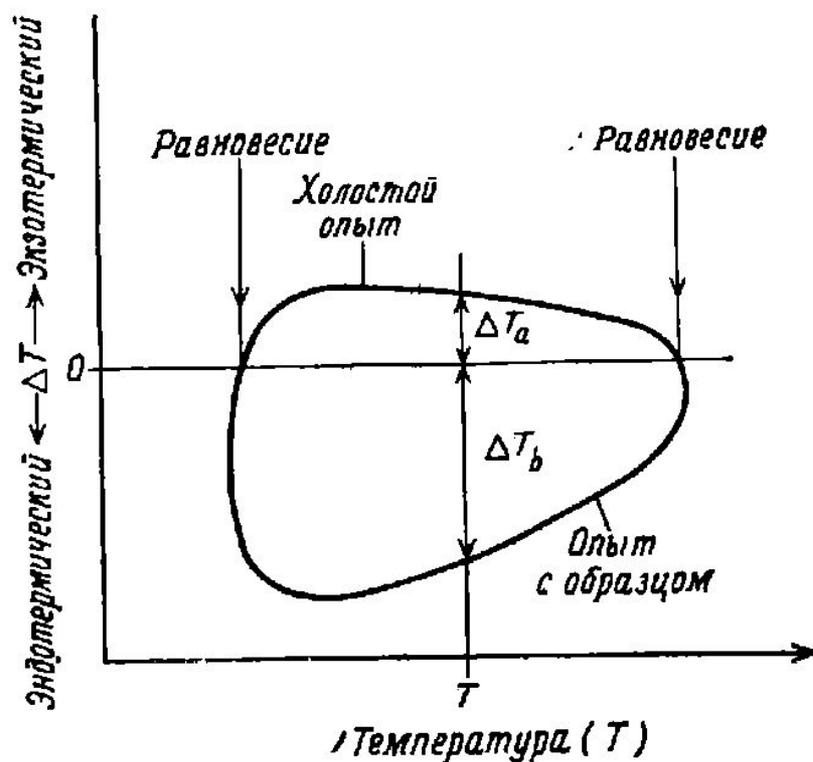
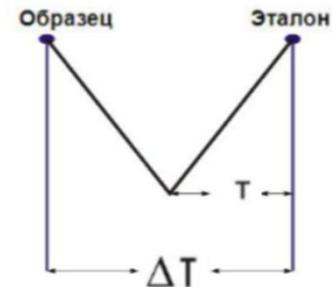
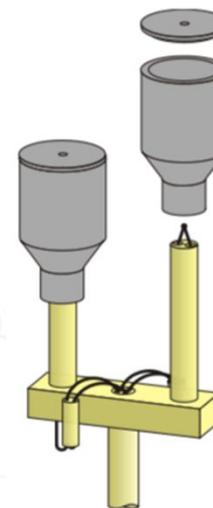
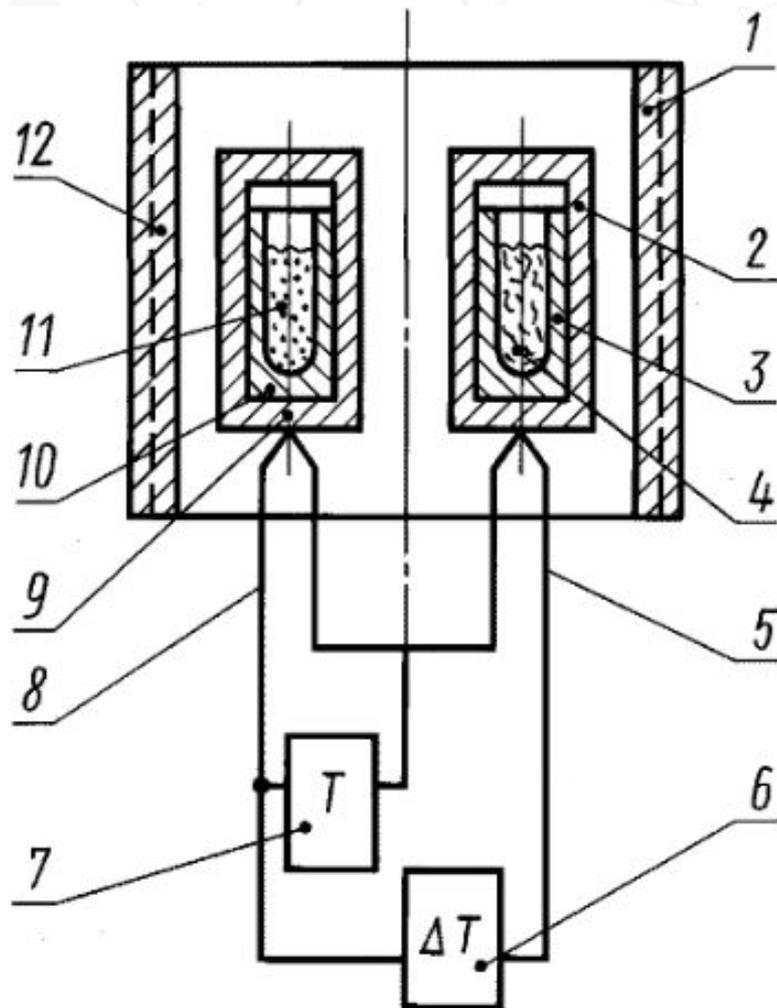


Рис. 34.17. Кривые удельной теплоемкости полимера.

Применение ДТА

- изучение фазовых переходов в полимерах и переходов из одного физического состояния в другое;
- исследование процессов получения полимеров (полимеризации, сополимеризации, поликонденсации, в т.ч. вулканизации...);
- оптимизация условий получения полимеров;
- изучение химических превращений в полимерах;
- изучение влияния компонентного состава на скорость реакции (оценка эффективности модификаторов и добавок);
- определение теплофизических характеристик веществ (теплоемкости, энтальпии...);
- определение термостабильности; стойкости к термической и термоокислительной деструкции (+ определение $E_{\text{акт}}$);
- определение степени кристалличности и полиморфизма полимеров;
- определение состава статистических и блок-сополимеров и гетерогенности смесей;
- установление наличия примесей в образце

Аппаратура для ДТА



Точечный контакт между термопарой и тиглем

Образцы: твердые (порошки, пленки, гранулы) и жидкие
Масса образца - 1 мкг до неск. мг;
Толщина пленки - до 2 мм
Скорость подъема T - 5-10 °C/мин

1 — обогреваемый блок; 2, 9 — ячейки-держатели; 3, 10 — стаканчики для эталона 4 и образца 11; 5, 8 — датчики температуры; 6 — система непрерывной автоматической синхронной регистрации дифференциальной термической кривой; 7 — система непрерывной автоматической синхронной регистрации температуры образца; 12 — электронагреватель

Стандартное вещество (эталон)

вещество, не претерпевающее в заданном температурном интервале каких-либо превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла.

(прокаленный до 1500 °С оксид алюминия Al_2O_3)

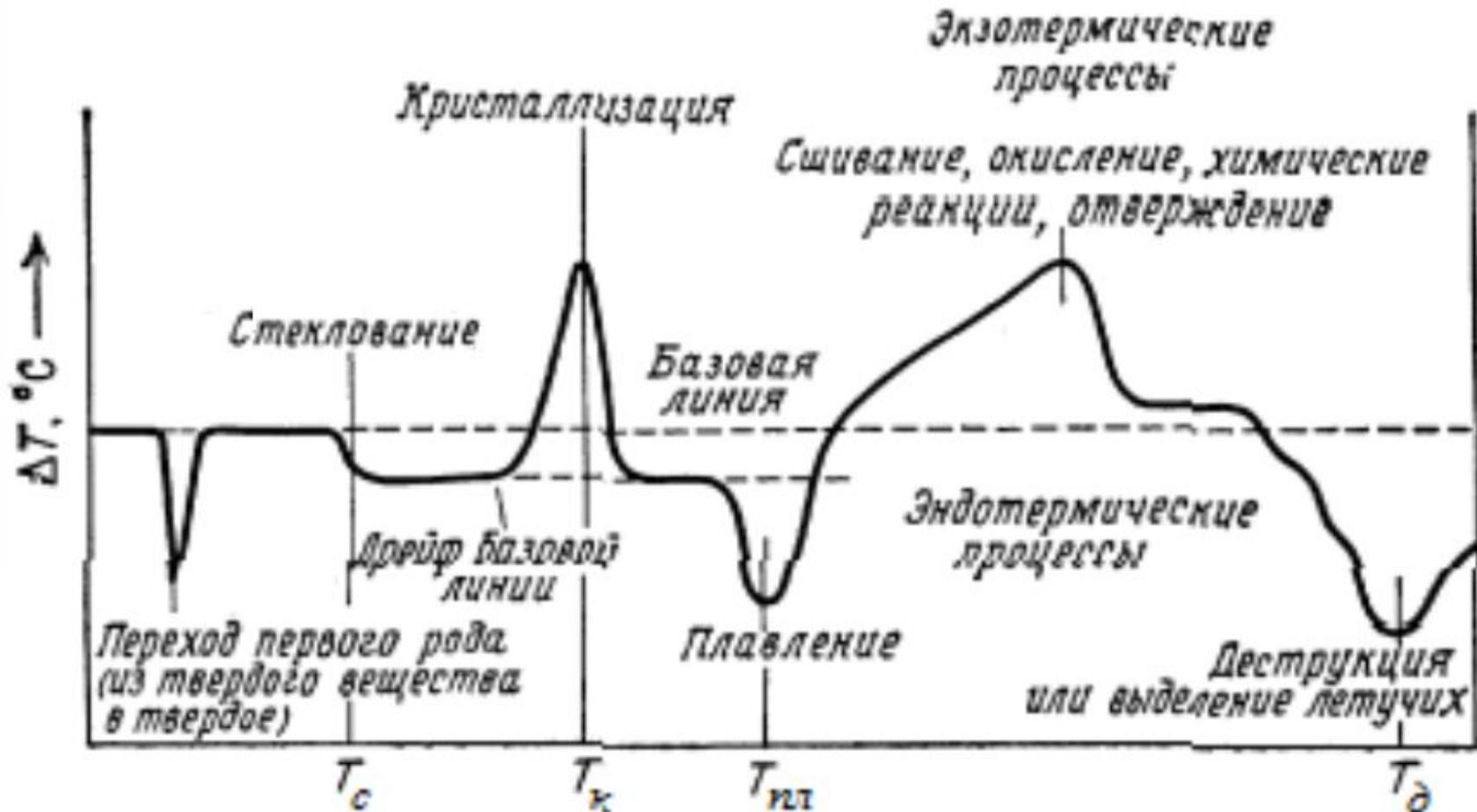
Характеристики оксида алюминия, используемого в качестве теплоемкостного стандарта в ДТА и ДСК [П: 3660]

К	ΔH^a , кал/г	К	ΔH^a , кал/г	К	ΔH^a , кал/г	К	ΔH^a , кал/г
0	0,0	160	0,08436	420	0,23102	690	0,27342
5	0,000003	170	0,09362	430	0,23357	700	0,27433
10	0,000022	180	0,10263	440	0,23603	720	0,27607
15	0,000074	190	0,11147	450	0,23835	740	0,27768
20	0,000178	200	0,11988	460	0,24061	760	0,27923
25	0,000332	210	0,12799	470	0,24271	780	0,28069
30	0,000616	220	0,13577	480	0,24477	800	0,28207
35	0,001026	230	0,14320	490	0,24672	820	0,28336
40	0,001619	240	0,15030	500	0,24860	840	0,28458
45	0,002436	250	0,15708	510	0,25038	860	0,28575
50	0,003497	260	0,16350	520	0,25211	880	0,28685
55	0,004850	270	0,16962	530	0,25378	900	0,28791
60	0,006517	280	0,17543	540	0,25535	920	0,28889
65	0,008486	290	0,18094	550	0,25690	940	0,28985
70	0,01074	298,16	0,18521	560	0,25835	960	0,29074
75	0,01329	300	0,18615	570	0,25978	980	0,29161
80	0,01616	310	0,19109	580	0,26114	1000	0,29241
85	0,01933	320	0,19574	590	0,26247	1020	0,29321
90	0,02272	330	0,20017	600	0,26374	1040	0,29393
95	0,02631	340	0,20436	610	0,26495	1060	0,29464
100	0,03010	350	0,20834	620	0,26615	1080	0,29531
110	0,03823	360	0,21219	630	0,26730	1100	0,29597
120	0,04700	370	0,21580	640	0,26841	1120	0,29658
130	0,05617	380	0,21920	650	0,26946	1140	0,29718
140	0,06554	390	0,22241	660	0,27051	1160	0,29773
150	0,07499	400	0,22545	670	0,27150	1180	0,29827
		410	0,22832	680	0,27248	1200	0,29881

* 1 кал (СГС) = 4,1868 Дж (СИ).

Кривая ДТА

дифференциальная термическая кривая, образуемая непрерывной регистрацией разности температур $\Delta T = T_э - T_о$ между эталоном, имеющим температуру $T_э$ и образцом - $T_о$, нагреваемых с одинаковой постоянной скоростью в идентичных условиях в приборе ДТА.



Модельная кривая

Способы построения базовой линии

Теплота реакции равна площади, ограниченной экспериментальной кривой и базовой линией.

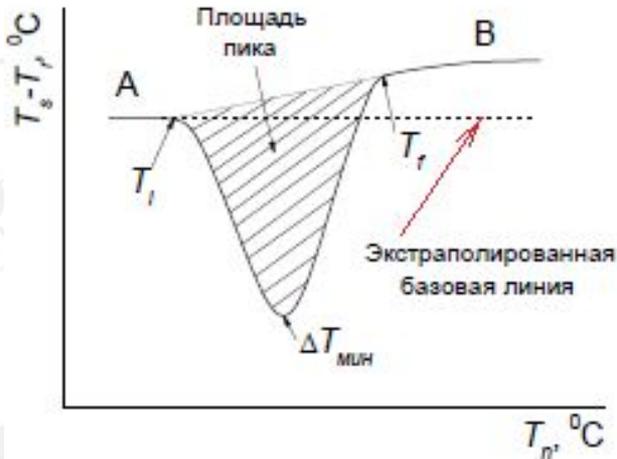
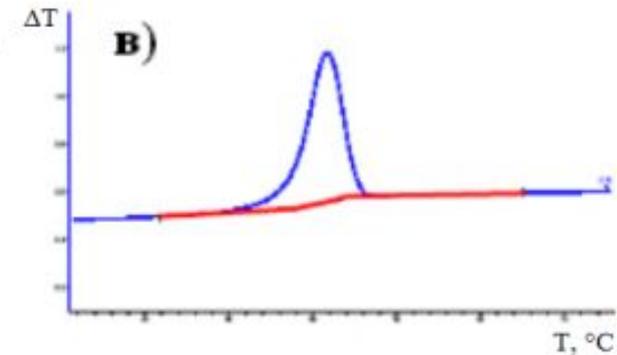
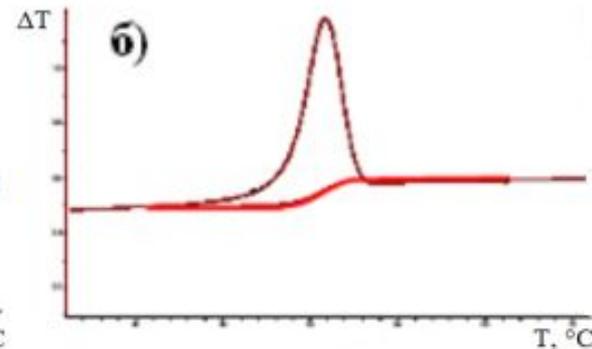
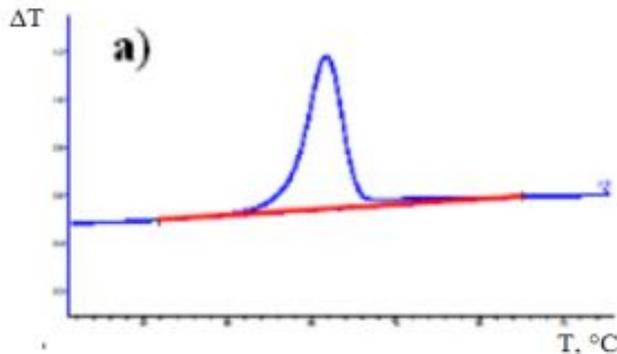


Рис. Общий вид кривой ДТА (A - участок базовой линии до начала превращения; B - участок базовой линии после завершения процесса; T_i - температура, соответствующая началу отклонения кривой от базовой линии; $\Delta T_{\text{мин}}$ - температура, соответствующую минимуму пика кривой; T_f - температура, соответствующая окончанию отклонения кривой).



Типы базовых линий:

- а) линейная
- б) горизонтальная пропорциональная площади
- в) тангенциальная пропорциональная площади

Факторы, влияющие на характер ДТА-кривых

ФАКТОРЫ

```
graph TD; A[ФАКТОРЫ] --> B[связанные с измерительным прибором]; A --> C[связанные с характеристиками образца];
```

связанные с
измерительным прибором

связанные с
характеристиками образца

Факторы, связанные с измерительным прибором

- Скорость нагрева
- Атмосфера печи (статическая и динамическая)
- Форма и материал тигля
- Размер и форма печи
- Размещение термопары относительно образца

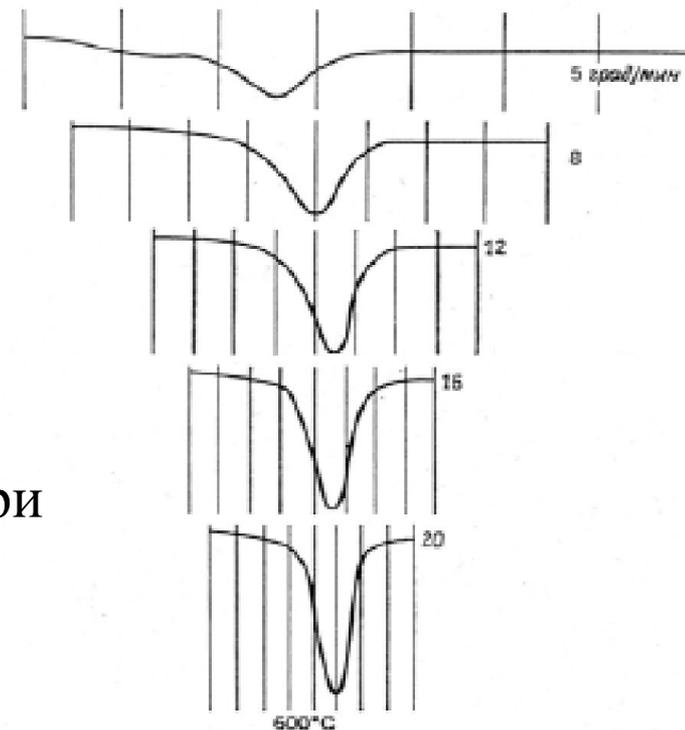
Скорость нагрева (1-100 °С/мин)

Высокая скорость нагрева (надо уменьшать массу образца и эталона):

- при высоких скоростях превращений;
- в случае слабовыраженных переходов.
 - температуры T_0 и $T_{\text{кон}}$ повышаются;
 - пики могут накладываться друг на друга

Низкая скорость нагрева:

- при низких скоростях превращений;
- улучшается разрешение соседних пиков (при медленном нагревании на кривой ДТА образца в области температур ниже $T_{\text{пл}}$ может появиться несколько пиков, отражающих последовательные процессы плавления и рекристаллизации);
- высота пика уменьшается, он может стать плохо различимым



Форма и материал тигля

- Форма тигля (от мелкого до глубокого) влияет на отток выделяющихся газов.
- Образец не должен взаимодействовать с материалом тигля.
- Тигель не должен разлагаться в процессе эксперимента.

МАТЕРИАЛ ТИГЛЯ

```
graph TD; A[МАТЕРИАЛ ТИГЛЯ] --> B[при низких температурах]; A --> C[при высоких температурах]; B --> D[фарфор<br/>шамот<br/>кварц]; C --> E[корунд,<br/>алунд<br/>платина<br/>оксиды Al и Zr];
```

при низких температурах

фарфор
шамот
кварц

при высоких температурах

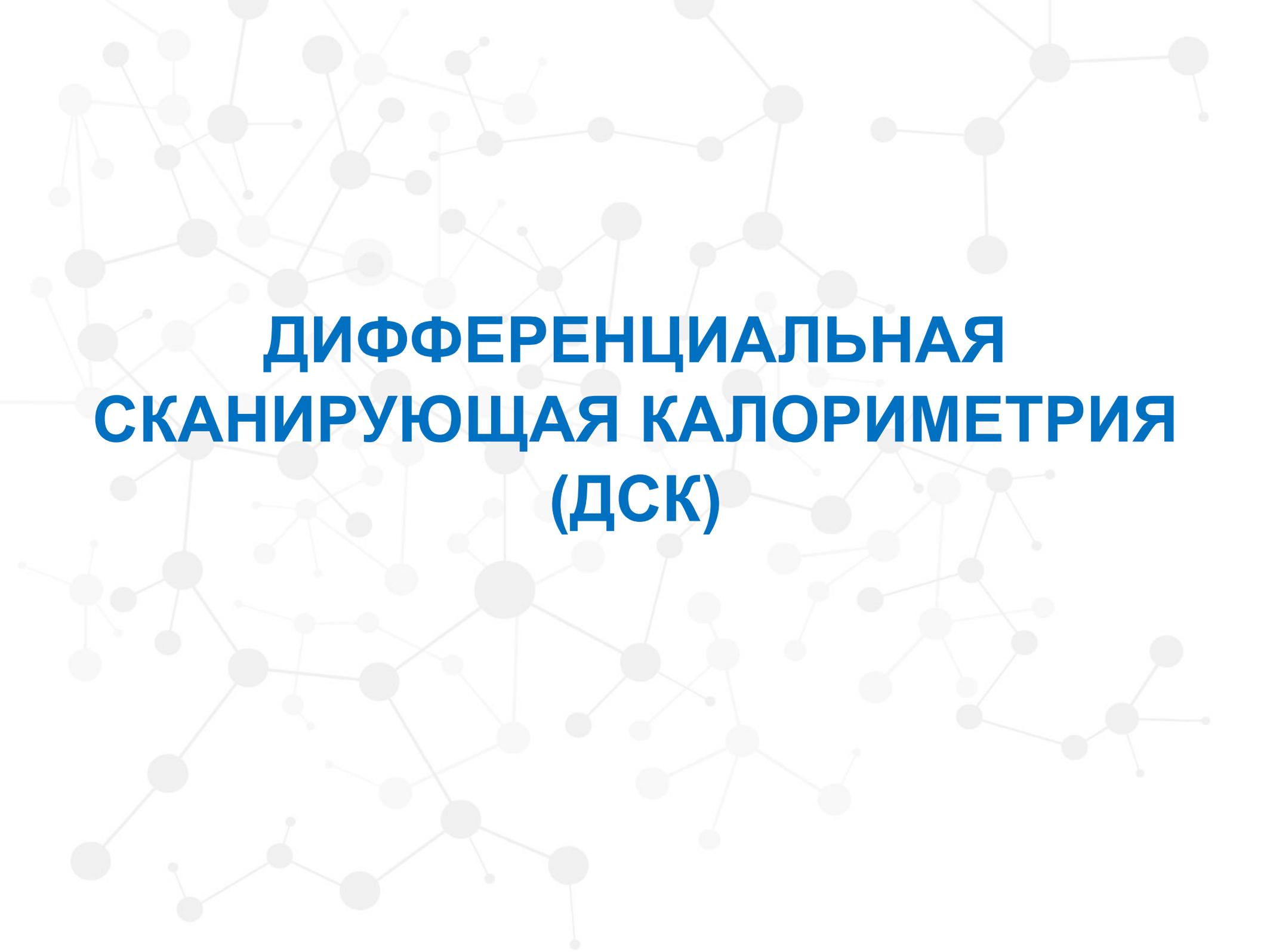
корунд,
алунд
платина
оксиды Al и Zr

Достоинства ДТА

1. Широта применения
2. Широкий диапазон экспериментальных условий (Т: -170 до 2100 °С; скорость нагрева: 100 град/мин; давление; газовая атмосфера).
3. Простота, экспрессность (быстрота)
4. Возможность непрерывной фиксации термодинамических параметров (теплоёмкость, температура и энтальпия фазовых и структурных переходов)

Недостатки ДТА

1. Зависимость получаемых результатов от конструкции приборов и условий подготовки образцов (температура измеряется по термо-ЭДС термопары, касающейся образца в одной точке, поэтому для оценки калориметрических эффектов необходимы упрощающие предположения об однородности распределения теплового поля);
2. «Утечки тепла» (в устаревших конструкциях приборов);
3. Необходимость калибровки прибора;
4. Невозможно сконструировать абсолютно симметричные измерительные ячейки;
5. Невозможно подобрать инертный образец сравнения, по физическим свойствам полностью идентичный исследуемому образцу;
6. Искажение результатов из-за наложения пиков при одновременном протекании экзо- и эндотермических реакций при одной и той же температуре.



ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ (ДСК)

Дифференциальный - от лат. differentia – разность, различие

Сканирующий - от англ. scan - пристально разглядывать, рассматривать

Калориметрия (от лат. calor — тепло и лат. metro — измеряю) - метод исследования физико-химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

метод, в котором разность тепловых потоков, подведенных к тиглю с испытуемым образцом и эталонному тиглю, измеряется как функция температуры или времени в процессе воздействия на испытуемый и эталонный образцы управляемой температурной программы в установленной атмосфере и при использовании симметричной измерительной системы.

Применение ДСК

Изучают:

- физические процессы и превращения [стеклование, фазовые переходы (например, плавление и кристаллизация), полиморфные превращения...];
- конформационные изменения в макромолекулах
- химические реакции (полимеризация, сшивание и отверждение эластомеров и термореактивных материалов...) и их кинетику (степень превращения);

Определяют:

- термоокислительную стабильность;
- удельную теплоемкость;
- степень кристалличности (отношение теплоты плавления, измеренной при плавлении кристаллической фазы, к «теоретическому» значению этого параметра, определенного для идеального кристалла);
- степень превращения
- оценивают чистоту веществ

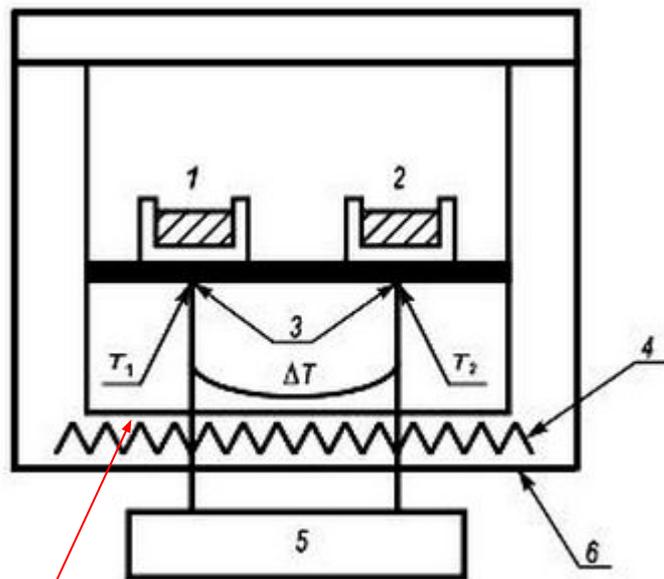
Переходы, определяемые методом ДСК

Переходы	Направление эффектов	
	Эндотермич.	Экзотермич.
Плавление	х	-
Кристаллизация	-	х
Испарение	х	-
Сублимация	х	-
Абсорбция	-	х
Абсорбция	х	-
Десорбция	х	-
Магнитные переходы (точка перехода)	х	-
Переходы жидкая- кристаллическая фазы	х	-
Переход стеклования	Нет пиков, но есть ступенька в эндотермическом направлении	

Продолжение

Переход	Направление пика	
	Эндотерм.	Экзотерм.
Хемосорбция	-	X
Десольватация	X	-
Дегидратация	X	-
Термическое разложение	X	-
Окислительное разложение	-	X
Горение	-	X
Переходы твердое-твердое	X	X
Полимеризация	-	X
Отверждение	-	X
Восстановительные реакции	Может быть экзо- и эндотермическим	

Типы приборов ДСК (калориметров)

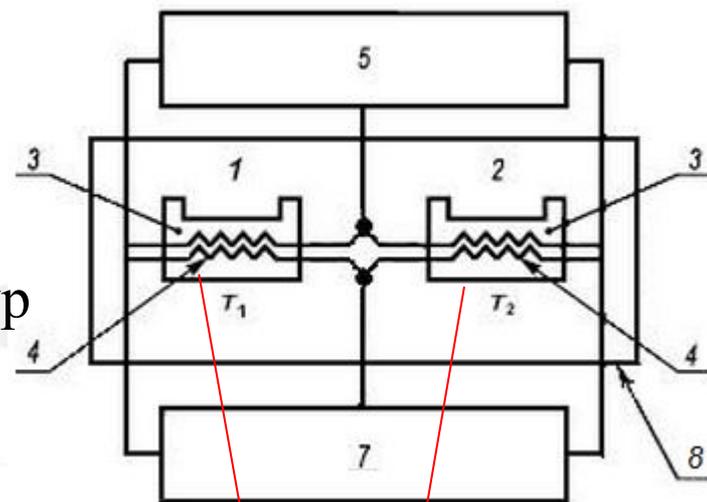


- 1 — образец
- 2 — эталон
- 3 — термопары
- 4 — нагреватели
- 5 — измерительный контур
- 6 — печь
- 7 — устройство для компенсации мощности
- 8 — теплоотводящее устройство

общий нагреватель



Измерительная ячейка ДСК по тепловому потоку состоит из печи и встроенного датчика с фиксированным местом для образца и тигля. Сенсор может быть соединен с термопарой, а может быть частью термопары. Это позволяет регистрировать и разницу температур между образцом, и эталоном (ДСК сигнал), и абсолютную температуру образца или эталона.



индивидуальные



ДСК с компенсацией мощности основан на нагревании (охлаждении) образца и эталона с заданной скоростью при поддержании их температур одинаковыми и измерении компенсирующего теплового потока, поддерживающего температуру в пределах заданной программы.

Тигли



для испытываемых образцов и эталонного образца:

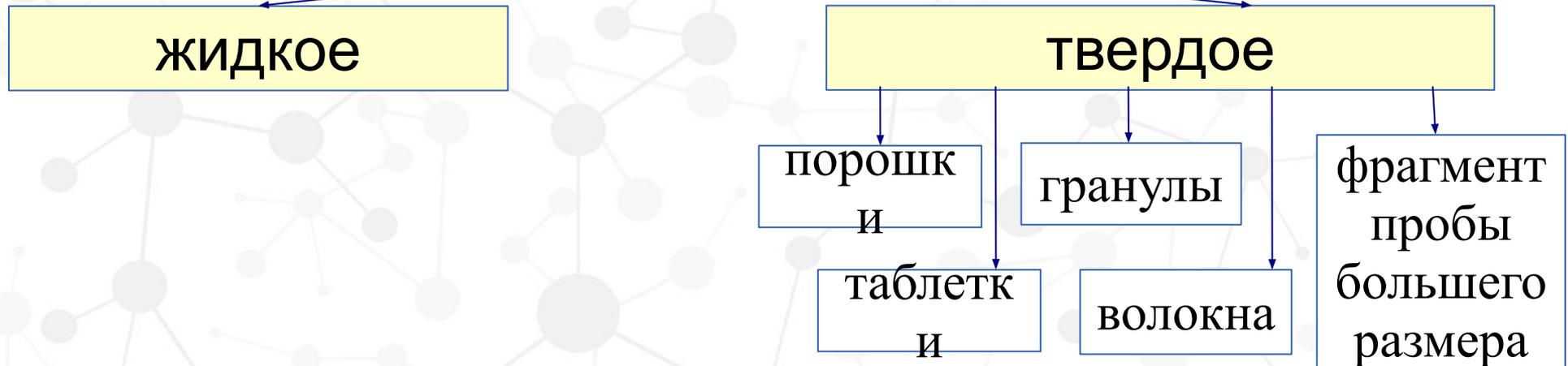
- должны быть выполнены из одного материала с высокой теплопроводностью (Al, Au, Pt), одного размера и массы;
- должны быть физически и химически инертны к испытываемому образцу, эталонным материалам и газу для продувки;
- могут быть вентилируемыми (для обеспечения газообмена с окружающей средой);
- должны быть герметичными при анализе ядовитых, неизвестных веществ или веществ, у которых гарантированно отсутствует испарение или деструкция при задаваемых в процессе исследования температурных режимах.

Газ для продувки: сухой инертный газ (гелий, аргон) или азот чистотой не менее 99,99%. Для исследования химических реакций, включая окисление, может потребоваться реакционноспособный газ.

Образцы для испытаний

Объекты исследования: термо-, реактопласты и эластомеры, содержащие или не содержащие наполнителей

АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ОБРАЗЦА



Следует избегать нагревания, дробления, ориентации или переориентации, загрязнения образцов.

Необходим тепловой контакт между образцом и сенсором.

Рекомендуемая масса образца — 2 - 40 мг (max – 35 г; взвешивание с точностью $\pm 0,01$).

Эталонные материалы

Эталонные материалы не должны взаимодействовать/растворять материал тигля. Эталонный тигель можно оставлять пустым.

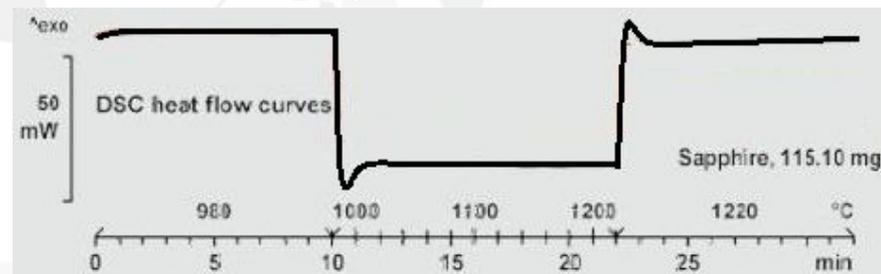
Взаимодействие эталонных материалов с материалами тигля

Материал тигля	Эталонный материал								
	Циклопентан	Вода	Галлий	Индий	Олово	Свинец	Цинк	Сульфат лития	Al
Корунд	°	°	+	+	+	+	+	+	+
Нитрид бора	°	°	+	+	+	+	+	+	+
Графит	°	°	+	+	+	+	+	+	+
Силикатный	+	+	+	+	+	+	?	+	-
Кварц	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Алюминий	+	°	-	+	-	+	-	+	x
Алюминий окисленный	+	+	+	+	+	+	+	+	x
Серебро	+	+	-	-	-	-	-	?	-
Золото	+	+	°	°	-	-	-	+	-
Никель	+	+	°	°	°	°	°	?	-
Железо	+	°	°	+	°	+	-	?	-
Нержавеющая сталь	+	+	°	+	°	+	-	?	-
Платина	+	+	°	°	-	-	-	+	-
Молибден	+	+	°	?	°	?	°	?	?
Тантал	+	+	?	+	?	?	?	+	-
Вольфрам	°	°	°	?	?	°	+	?	°

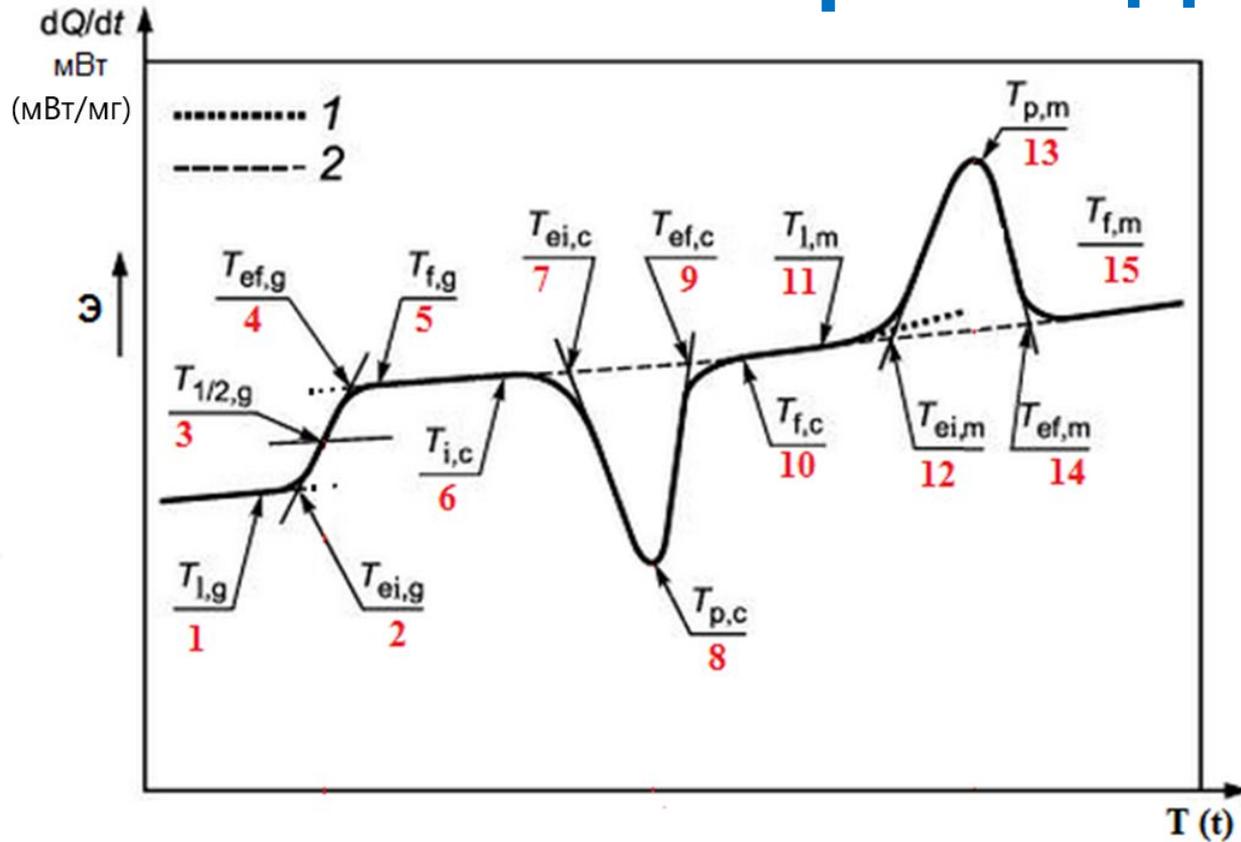
Примечание - В настоящей таблице приняты следующие сокращения:

- + - растворимости и влияния на температуру плавления не ожидается;
- расплав растворяет материал тигля, что приводит к значительному изменению температуры плавления;
- ° - возможно частичное растворение и незначительное влияние на температуру плавления;
- x|- тигель плавится;
- ? - о взаимодействии неизвестно;
- ° - герметизация тигля может вызвать затруднения.

Синтетический сапфир
($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)



Кривая ДСК



1 — экстраполированная базовая линия

2 — интерполированная базовая линия

Тепловой поток - количество теплоты, переданное образцу в единицу времени ($\Delta Q/\Delta t$), Вт или мВт.

Базовая линия - часть зарегистрированной кривой, в пределах которой не происходит никаких реакций или превращений.

Условная базовая линия — условная линия, проведенная через зону реакции и/или перехода, если предположить, что теплота реакции и/или перехода равна нулю.

Степень - резкое положительное или отрицательное изменение высоты кривой ДСК.

Факторы, влияющие на форму и величину пика кривой ДСК

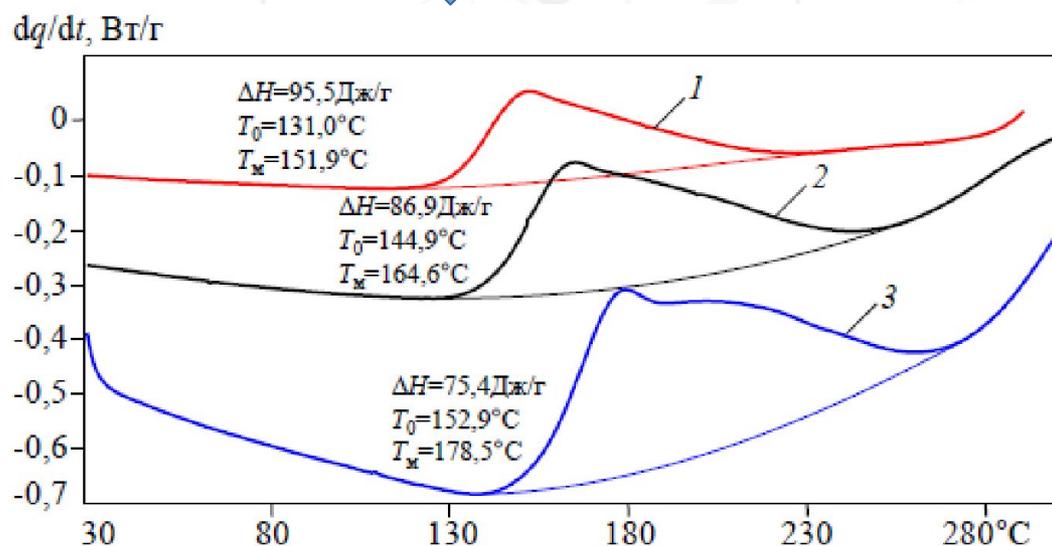
свойств
а
образца
и тигля

скорост
ь
нагрева

условия
контакта
между
образцом
и дном тигля

способ
построени
я
базовой
линии

наложение
экзо- и
эндо-
термических
пиков



Влияние скорости нагрева на положение пика на кривой ДСК:
1 - 5, 2- 10, 3- 20° С/мин

Мах скорость – 200 °С/мин

Температурные режимы исследования

РЕЖИМЫ

динамический



сканирование в заданном интервале температур с заданной постоянной скоростью

изотермический



выдержка при заданной температуре в заданном временном интервале

модулированный



на линейное изменение температуры накладываются периодические колебания с заданной амплитудой и частотой

комбинированный



комбинация изотермического, динамического и термомодулированного режимов

T – от -170 до 2400 °C

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

определяет скорость теплопереноса при установившемся (стационарном) режиме

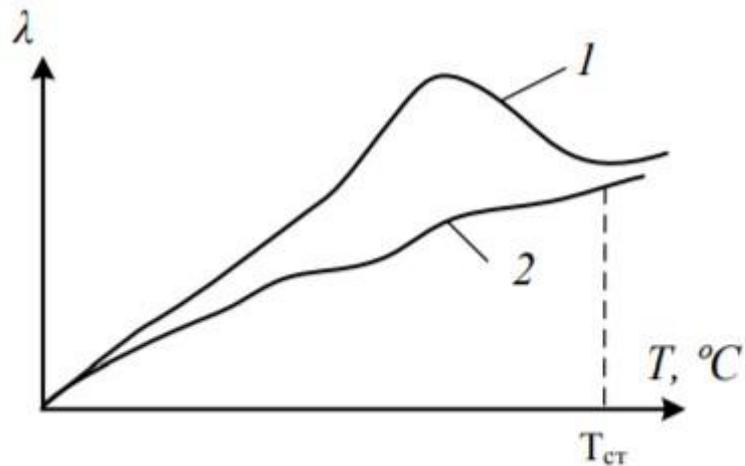
Коэффициент теплопроводности λ – количество теплоты, проходящее через однородный образец материала (полимерного материала) единичной длины и единичной площади за единицу времени при единичной разнице температур (1 К).

Размерность – Вт/(м·К), Вт/(м·град)

Коэффициент теплопроводности зависит от:

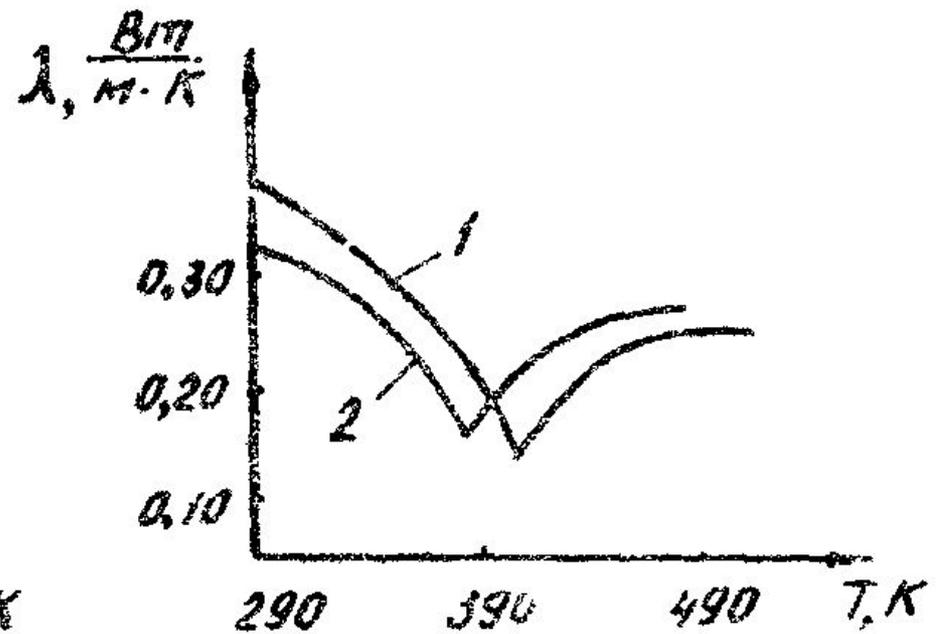
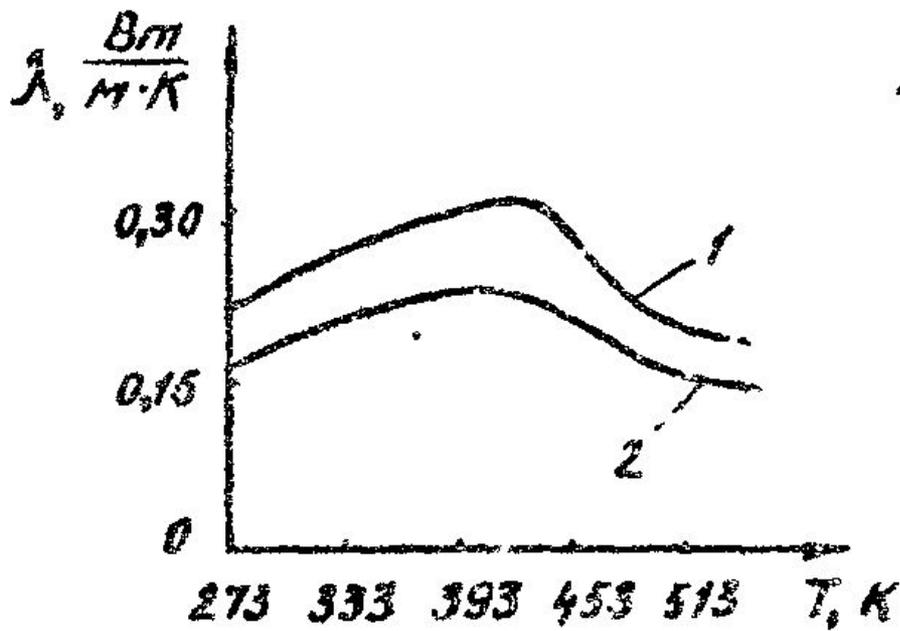
- температуры
- вида и структуры полимера
- агрегатного, фазового и физического состояния полимера
- пористости (дефектности) полимерного материала
- содержания наполнителя и направления армирования
- ...

Явление теплопроводности в расплавах и в аморфных твердых полимерах объясняют на основе так называемой «фононной» модели. Фононы – это квазичастицы, представляющие собой кванты упругих колебаний среды. Распространение и рассеяние упругих волн (фононов) вызывается тепловыми колебаниями составляющих полимеры частиц. Процесс теплопроводности полимера связан с переносом энергии от слоя к слою квантовыми порциями со скоростью звука. При этом количество перенесенной энергии считают пропорционально плотности и теплоемкости. Поэтому теплопроводность аморфных и кристаллических полимеров неодинакова и в зависимости от температуры изменяется по-разному, что видно из рисунка.



Зависимость теплопроводности кристаллического и аморфного полимеров от температуры:

1 – кристаллический полимер, 2 – аморфный полимер



Зависимости значений коэффициентов теплопроводности от температуры:

а – для полиметилметакрилата (1) и полистирола (2); б – для полиэтилена высокой (1) и низкой (2) плотности

Упругие волны, распространяясь от горячей части полимера к холодной, переносят определенную порцию энергии и этим выравнивают температуру образца, что для кристаллических и аморфных полимеров происходит по-разному. Для первых – между упругими волнами (фотонами) происходит обмен энергией, вследствие чего кристаллическая решетка отклоняется от строгой периодичности. Эти взаимодействия между волнами и обуславливают тепловое сопротивление.

Так как аморфные тела характеризуются неупорядоченной структурой, длины свободного пробега фотонов в них отличаются от длин их свободного пробега в кристаллических телах и определяются средним расстоянием между молекулами, в расположении которых создаются неоднородности.

С повышением температуры амплитуда колебаний атомов или частей молекул увеличивается и достигает критической величины, определяемой расстоянием между соседними частицами, что приводит к плавлению полимерных кристаллов и исчезновению кристаллической фазы. При плавлении полимера резко увеличивается свободный объем и ослабевают связи между цепями.

Уменьшению λ кристаллических полимеров с повышением температуры может способствовать и рассеяние структурных фотонов на границах аморфных и кристаллических областей. Кроме того, с повышением температуры уменьшается длина свободного пробега фотонов, что может приводить к уменьшению λ . После плавления кристаллических образований сегменты макромолекул будут находиться в более свободном состоянии, поэтому с дальнейшим повышением температуры λ данного полимера будет увеличиваться.

Коэффициенты теплопроводности как аморфных, так и частично-кристаллических полимеров при фиксированных температурах с повышением давления увеличиваются, и эта зависимость в ограниченном интервале давлений имеет линейный характер. Это объясняется тем, что с повышением давления происходит уменьшение свободного объема в полимере и возрастают межмолекулярные взаимодействия, что, в свою очередь, приводит к росту коэффициента теплопроводности.

Зависимость теплоемкости от факторов

- Установлено, что молекулярная масса полиэтилена, при которой наступает насыщение λ , составляет $\approx 10^5$ при 413 °К и полистирола при 373 °К. Причина насыщения теплопроводности при увеличении молекулярной массы связана с тем, что при достаточно большой длине цепей доля межмолекулярных связей растет и возрастает вклад передачи энергии чрез межмолекулярные связи. В случае достаточно длинных макромолекул суммарная плотность физических сил межмолекулярных связей определяется конформацией макромолекул, а при одинаковой конформации – мало зависит от молекулярной массы.
- Известно, что увеличение разветвленности макромолекулярных цепей, наличие длинных боковых заместителей создает дополнительное сопротивление передачи энергии и приводит к снижению теплопроводности. Значения для теплопроводности ряда полимеров : ПЭНП = 0,38 Вт/(м×К), ПЭВП = 0,47 Вт/(м×К), ПП = 0,23 Вт/(м×К), поли-1,4-изопрен: линейный = 0,13 Вт/(м×К), сшитый = 0,167 Вт/(м×К).
- Ориентация макромолекул полимеров приводит к тому, что λ в направлении ориентации аморфного полимера выше, чем в перпендикулярном ориентации направлении. Физической причиной появления анизотропии теплопроводности аморфных полимеров является переход из конформации статистического клубка в конформацию вытянутой струны (фибриллы), что приводит к увеличению ковалентных связей, расположенных вдоль оси ориентации, и повышению проводимости энергии.

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

$$\lambda = \lambda_0 + K_\lambda * m$$

где m – массовая доля технического углерода, K_λ – коэффициент, зависящий в основном от физико-химических свойств технического углерода. Таким образом, величина теплопроводности хорошего теплоизоляционного полимерного материала должна быть низкой. Этому условию удовлетворяют полимеры, которые имеют λ в $70 \div 220$ раз меньше, чем λ сталей, что позволяет использовать их в качестве теплоизоляторов. Однако в процессе переработки полимеров они должны нагреваться до температур переработки и охлаждаться до температуры окружающей среды в течение разумно короткого периода времени.

ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ

Температуропроводность полимера характеризует скорость изменения температуры в нем под действием теплового потока в нестационарных условиях. Эту характеристику нужно знать для оценки времени охлаждения изделия из полимера, получаемого из расплава полимера, а также для оценки поведения полимерного изделия в условиях нестационарных тепловых полей. На рисунке приведена зависимость величины α от температуры для аморфного и кристаллического полимеров.

Коэффициент температуропроводности α ($\text{м}^2/\text{с}$) – скорость изменения температуры в слое материала при неустановившихся температурных условиях

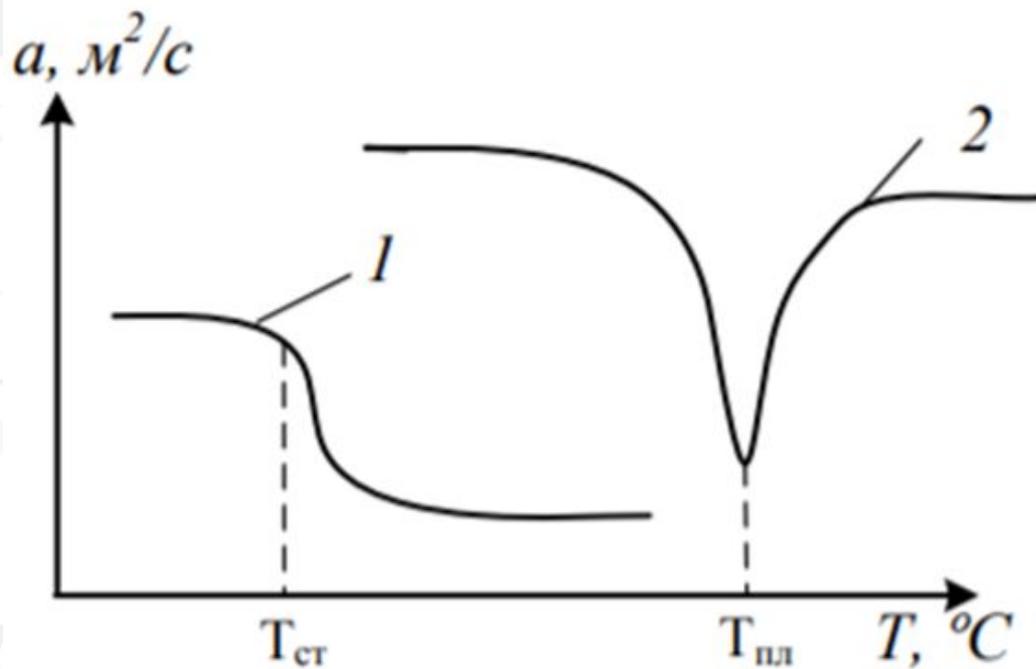
$$\alpha = \lambda / (c_v \cdot \rho)$$

где c_v – удельная теплоемкость при постоянном объеме; λ – коэффициент теплопроводности; ρ – плотность полимера

Откуда: $c_v = \lambda / (\alpha \cdot \rho)$

$$\alpha_{\text{полимеров}} = (0,7-1,7) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$$

Кривые $a = f(T)$ полимеров существенно различаются по форме. Так, в температурном интервале размягчения стеклообразного полимера величина a резко падает, а при температуре выше $T_{ст}$ (в области высокоэластического состояния) она практически не изменяется с температурой. Скачок температуропроводности в области стеклования является следствием резкого возрастания теплоемкости при стекловании и слабого изменения теплопроводности в этой области. В случае кристаллического полимера его температуропроводность заметно уменьшается с ростом температуры, а затем она проходит через минимум в области плавления и после завершения этой стадии, снова увеличивается. Такой характер кривой обусловлен изменением теплоемкости, теплопроводности и плотности полимера при его плавлении.



1 – аморфный; 2 – кристаллический полимер

Факторы, влияющие на температуропроводность

На величину температуропроводности полимеров оказывают влияние нижеследующие свойства:

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

Данные для температуропроводности ПММА, отражающие влияние молекулярной массы на значение a :

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

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

Повышение разветвленности макромолекул за счет увеличения размеров боковых заместителей приводит к снижению температуропроводности аморфных полимеров. Так, например, величина a снижается в ряду полимеров ПЭ > ПВХ > ПС. Это обусловлено снижением теплопроводности с увеличением массы составного повторяющегося звена цепи за счет боковых группировок. В таблице приведены значения температуропроводности ряда полимеров.

Влияние природы химического строения полимеров на величину температуропроводности

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

Морозостойкость полимерных материалов

Под морозостойкостью следует понимать способность полимерного материала сохранять свои свойства при низких температурах. Для стеклообразных полимеров – это отсутствие хрупкости, для эластомеров – она означает сохранение эластичности. Поэтому для них температурной границей морозостойкости является температура хрупкости – $T_{хр}$.

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

$$K = X_t / X_{20}$$

где X_t и X_{20} – значения данного показателя при низкой и комнатной температурах, соответственно. На практике морозостойкость выражается также способностью полимера выдерживать без растрескивания разовое охлаждение до заданной температуры в течение определенного времени или многократные циклы охлаждения или нагревания.

Морозостойкость полимерных материалов

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

Температуру T_k , отвечающей данному коэффициенту морозостойкости, можно рассчитать по формуле:

$$1/T_k = A + B \cdot \lg \tau = C - B \cdot \lg \alpha$$

Где A , B , C – константы,

τ – продолжительность испытания,

α – частота нагружения образца.

Морозостойкость полимерных материалов

Морозостойкость зависит, как показано в таблице, от химического строения полимеров.

Значения морозостойкости некоторых полимеров

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

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

Жаростойкость полимеров

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

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

где λ – коэффициент теплопроводности. Эта величина позволяет оценивать тепловое поведение полимерного изделия с толщиной стенок.

Тепловое расширение

Дилатометрия (от лат. dilato - расширяю и греч. metreo – измеряю) - изучает зависимость изменения размеров тел от воздействия внешних условий

ВНЕШНИЕ УСЛОВИЯ

темпе-
ратура

давле-
ние

электри-
ческое
поле

магнит-
ное
поле

ионизи-
рующее
излуче-
ние

...

Тепловое расширение

Полимеры обладают наибольшим тепловым расширением и усадкой (примерно в 10-20 раз больше, чем у металлов), поэтому при конструировании металлополимерных изделий и металлических прессформ для переработки полимеров необходимо учитывать усадочные характеристики полимеров. Тепловая усадка также является причиной потери герметичности уплотнительных устройств при низких температурах воздействия стеклования резин и значительного различия (в 6-7 раз) коэффициентов теплового расширения металла и резины. Из данных, приведенных в таблице следует, что среди важнейших конструкционных материалов полимеры обладают наименьшей теплопроводностью и наибольшими теплоемкостью и коэффициентом теплового расширения.

Вещество	*10 ⁻⁴ ,К ⁻¹
Алюминий	0,24
Сталь	0,11
Стекла(неорганич.)	0,04-0,09
Пластмассы	0,7-1,2
Эластомеры	1,2-2,3

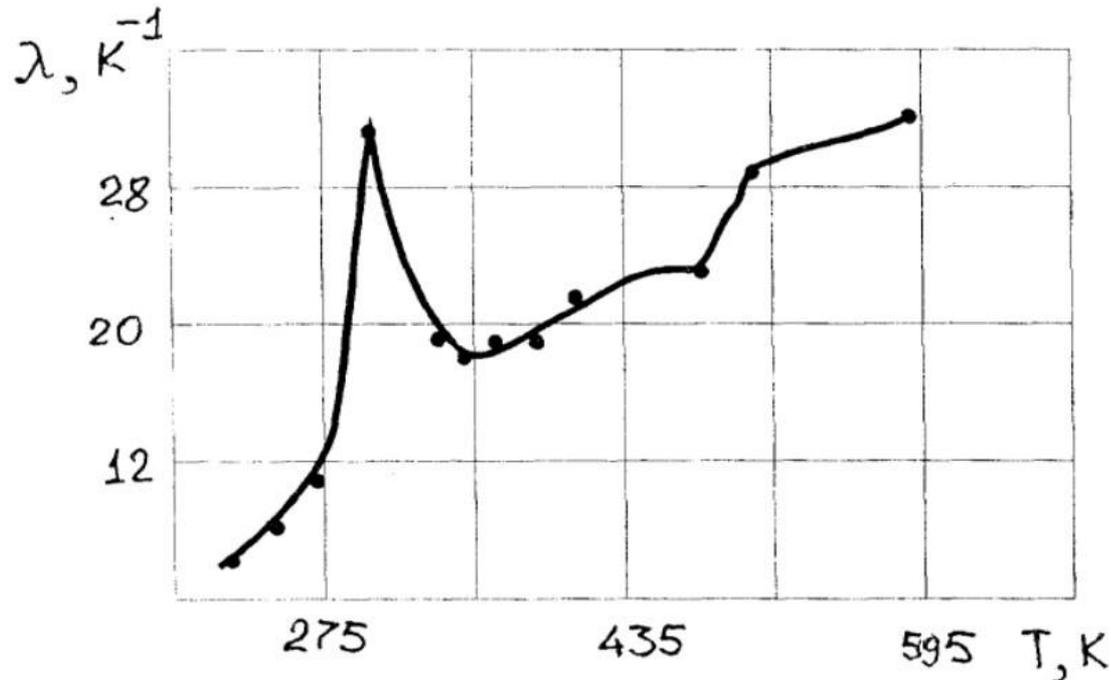
Тепловое расширение

При нагревании и последующем охлаждении образца полимера, первоначально находившегося в равновесном состоянии, ход температурных зависимостей удельного объема не совпадает, наблюдается *тепловой гистерезис*. Площадь петли гистерезиса тем больше, чем выше скорости нагревания и охлаждения образцов. Процесс расширения некристаллизующихся полимеров происходит в две стадии: очень быстрое возрастание объема из-за увеличения межмолекулярных расстояний и более медленное расширение, связанное с диффузионными перемещениями участков макромолекул.

Теплофизические свойства кристаллизующихся полимеров зависят от температуры, скорости ее изменения и времени более сложно. Для них следует различать три составляющие реакции на изменение температуры: медленную, быструю и мгновенную. Наиболее существенная медленная составляющая характеризует кинетику релаксационных процессов как в неупорядоченных, так и в упорядоченных частях объема кристаллизующихся полимеров.

Тепловое расширение

Так, например, ПТФЭ обладает высоким коэффициентом линейного термического расширения, который имеет сложную зависимость от температуры. При низких температурах (до 173 К) коэффициент линейного термического расширения изменяется незначительно и составляет в среднем $8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. При повышении температуры выше 270 К он резко возрастает, достигая максимальной величины $25 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при температуре 293 К. Затем вновь резко падает до $11 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ при 330-400 К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается ступенчатое увеличение коэффициента линейного расширения до $24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.



Температурная зависимость коэффициента линейного расширения чистого ПТФЭ

ДИЛАТОМЕТРИЯ

```
graph TD; A[ДИЛАТОМЕТРИЯ] --> B[ЛИНЕЙНАЯ]; A --> C[ОБЪЕМНАЯ];
```

ЛИНЕЙНАЯ

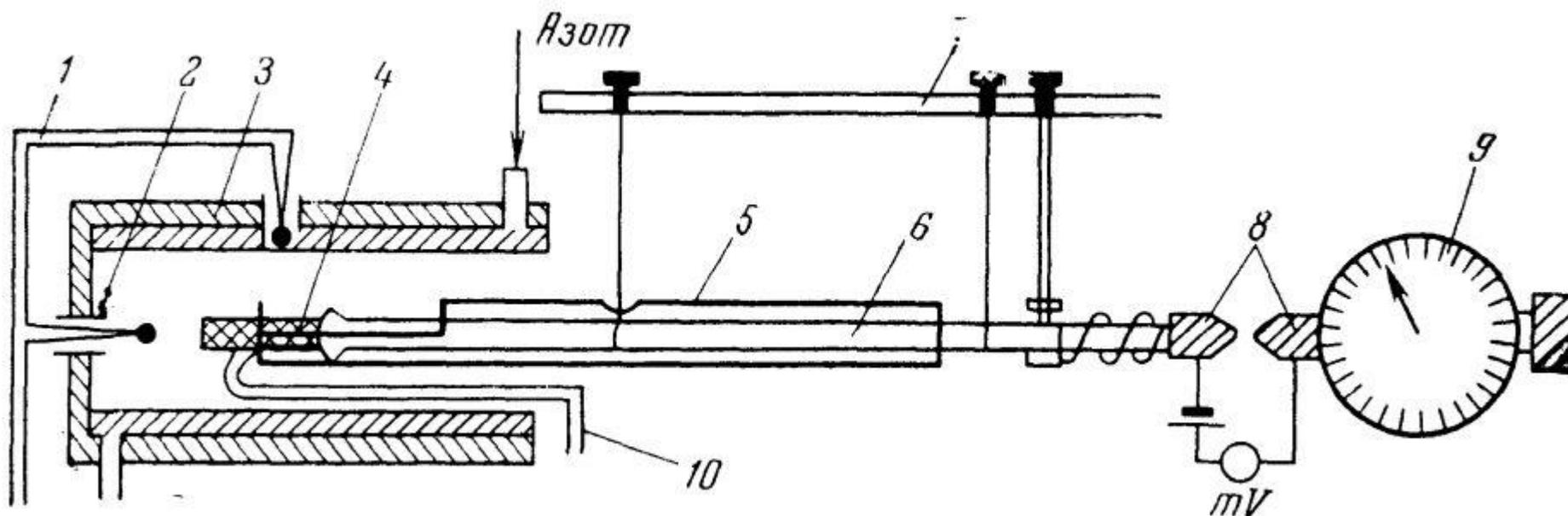
ОБЪЕМНАЯ

ГОСТ Р 57708-2017 Композиты полимерные. Метод определения линейного теплового расширения при помощи дилатометра с толкателем

ГОСТ 32618.2-2014 Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования

ГОСТ Р 57754-2017 Композиты полимерные. Метод определения линейного теплового расширения при помощи термомеханического анализа.

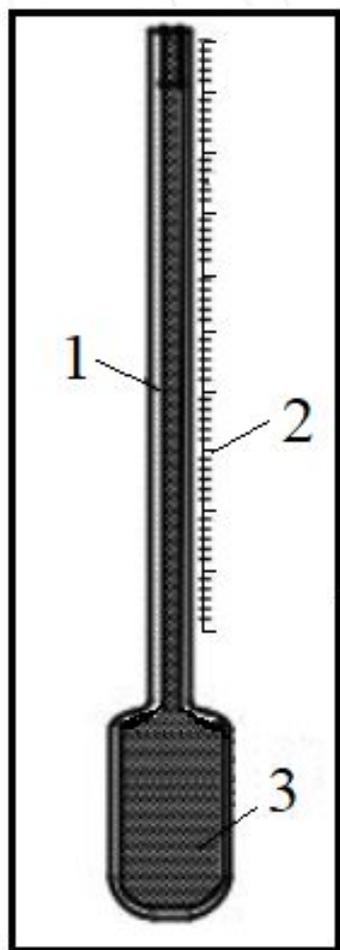
Линейные дилатометры



Линейный дилатометр

1 - регулирующая термопара, 2 - рабочая камера, 3 - охлаждающее устройство, 4 - образец, 5 - трубка, 6 - толкатель, 7 - детали подвески толкателя, 8 - электрический контакт, 9 - индикатор, 10 - измерительная термопара.

Объемные дилатометры



- 1 – капилляр;
- 2 – градуированная шкала;
- 3 – реакционная масса;
- 4 – термостат



Объемный дилатометр

Применяют при исследовании жидких и газообразных тел.

Применение метода дилатометрии

- Определение коэффициентов термического расширения (линейного и объемного)
- Определение температуры стеклования
- Определение температур фазовых переходов (кристаллизации, плавления)
- Изучение кинетики полимеризации и других химических реакций
- Определение изменения плотности
- Изучение влияния добавок и примесей на свойства материалов

Определение коэффициента линейного теплового расширения

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T}$$

где α — коэффициент линейного теплового расширения (в $1/^\circ\text{C}$); ΔL - изменение длины образца при нагревании или охлаждении; L_0 - длина образца при комнатной температуре; ΔT - разность температур ($^\circ\text{C}$), для которой измеряется изменение длины образца.

Определение коэффициента объемного теплового расширения

$$\beta = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T}$$

где β — коэффициент объемного теплового расширения (в $1/^\circ\text{C}$);
 ΔV - изменение длины образца при нагревании или охлаждении;
 V_0 - длина образца при комнатной температуре;
 ΔT - разность температур ($^\circ\text{C}$), для которой измеряется изменение объема образца.

ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

характеризует верхнюю предельную температуру (или область температур), при которой в определенных условиях (и при заданном времени) в образце, изготовленном из исследуемого материала, реализуется заданная деформация.

Температура размягчения - температура, при которой реализуется заданная деформация прессованных или литых стандартных брусков из исследуемого материала.

АМОРФНЫЕ ПОЛИМЕРЫ — теплостойкость $\approx T_c$

ВЫСОКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ — теплостойкость $\approx T_{пл}$

СШИТЫЕ — теплостойкость $\approx T_r$

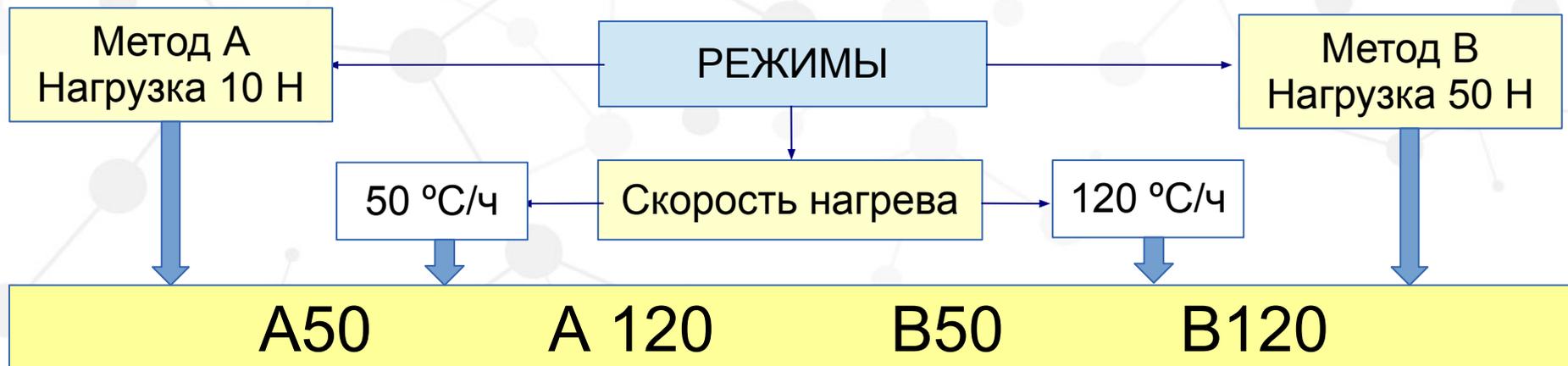
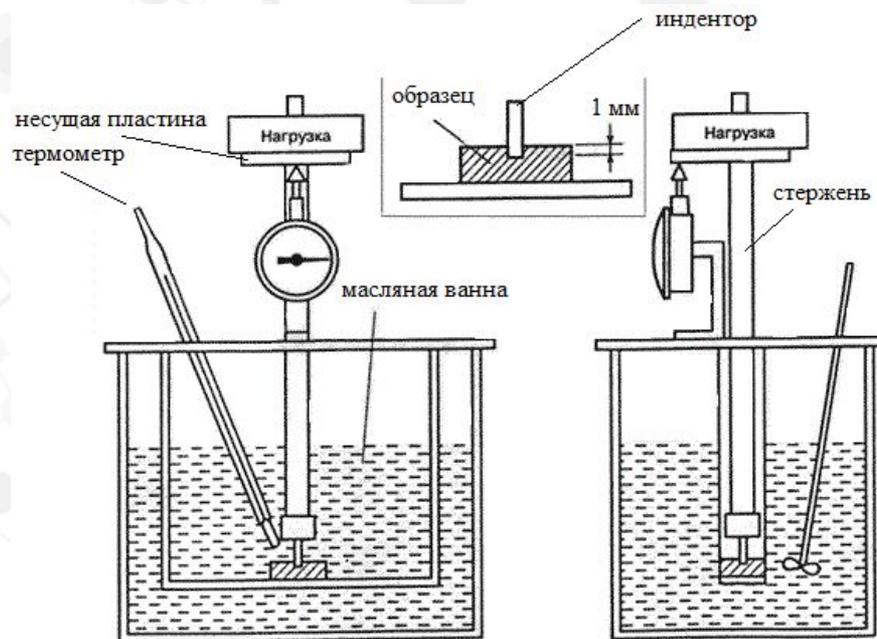
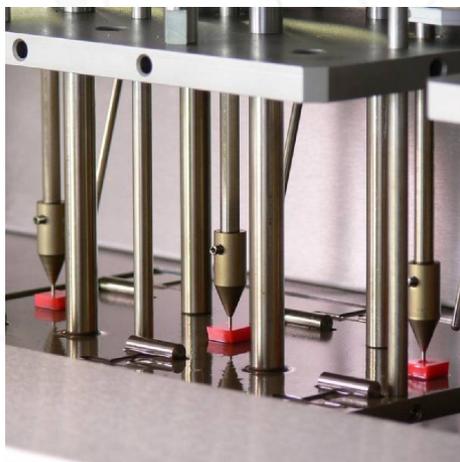
Методы определения теплостойкости

Теплостойкость полимера характеризуется способностью его не размягчаться при повышении температуры. Количественной характеристикой теплостойкости полимера служит температура, при которой в условиях действия постоянной нагрузки деформация образца не превышает некоторую величину. Эта характеристика является в некотором роде условной, но она помогает правильно выбрать полимерный материал для конкретных условий. Это связано с тем, что любое, даже незначительное повышение температуры приводит к снижению модуля упругости полимерного материала. В настоящее время известны следующие методы определения теплостойкости полимеров:

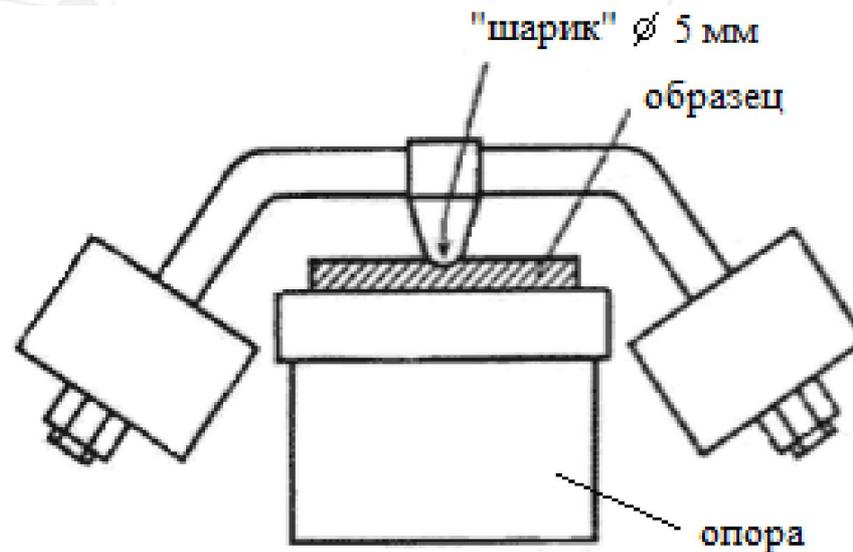
- Определение температуры размягчения термопластов по Вика
- Определение теплостойкости по Мартенсу

Определение температуры размягчения по Вика (VST)

ГОСТ 15088-2014 Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика.



Теплостойкость по Вика (вдавливание шарика)

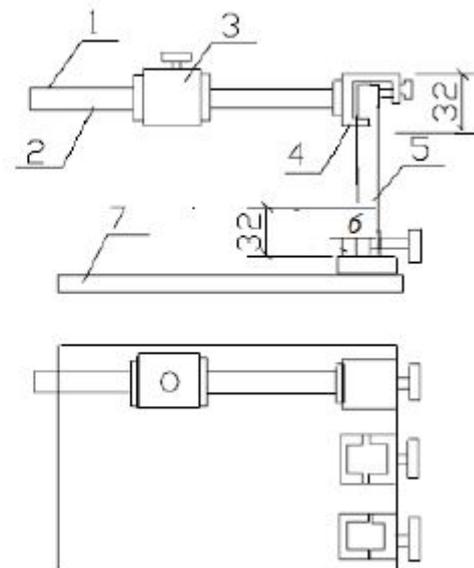
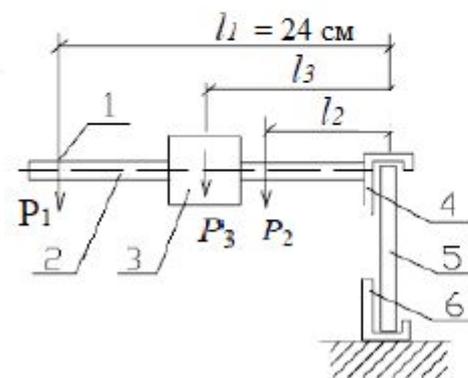


Образец горизонтально устанавливают на опору в нагревательной камере и вдавливают в него шарик диаметром 5 мм с усилием 20 Н. Через 1 ч шарик удаляют, образец охлаждают в воде в течение 10 с и измеряют отпечаток, оставленный шариком. Если диаметр отпечатка менее 2 мм, то считают, что материал прошел испытания на вдавливание шарика при данной температуре. Температура испытаний может быть 75 °С для деталей, работающих без нагрузки, или 125 °С для работающих под нагрузкой.

Определение теплостойкости по Мартенсу

ГОСТ 21341-2014. Пластмассы и эбонит. Метод определения теплостойкости по Мартенсу.

- 1 – ось указателя деформации,
- 2 – рычаг, 3 – подвижный груз,
- 4 – верхняя зажимная головка,
- 5 – образец,
- 6 – нижняя зажимная головка,
- 7 – опорная плита



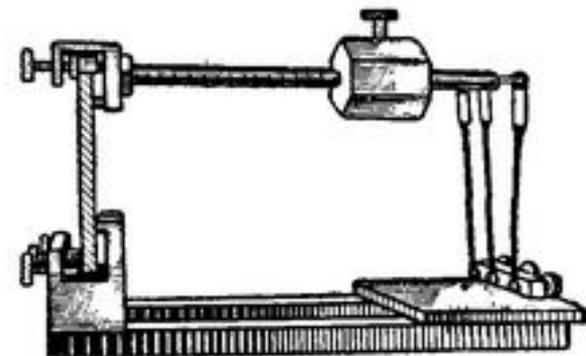
Размер образца — 120 x 15 x 10 мм

Изгибающее напряжение в образце (σ) - $5 \pm 0,5$ МПа

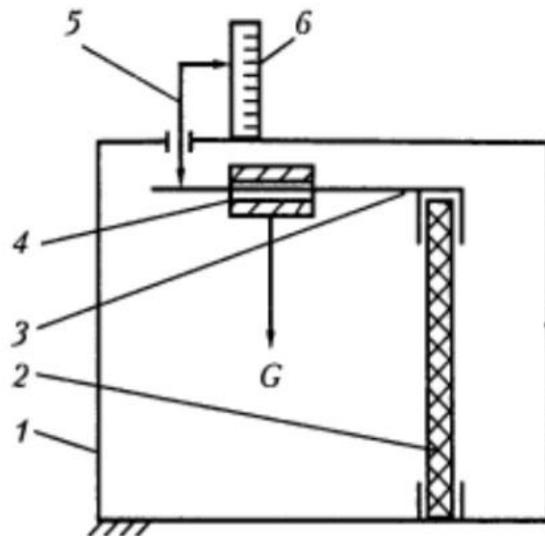
Масса груза — 0,65 кг

Скорость нагревания — $50 \text{ }^\circ\text{C/ч}$

Деформация — $6 \pm 0,1$ мм



Наибольшее распространение нашел метод Мартенса. При определении теплостойкости полимера по Мартенсу, консольно закрепляют образец и подвергают его изгибающему моменту и фиксируют при этом температуру, при которой достигается определенная деформация. На рисунке схематично представлена установка измерения теплостойкости полимеров по методу Мартенса.



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

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

Как определить положение груза?

$$l_3 = \frac{50bh^2}{6 \cdot 0,65} - \frac{l_1 P_1 + l_2 P_2}{0,65}$$

где P_1 – вес указателя деформации в кг; P_2 – вес рычага и верхней зажимной головки в кг; l_2 – расстояние между центром тяжести рычага, включая верхнюю зажимную головку, и продольной осью испытуемого образца в см; b – ширина образца в см; h – толщина образца в см; 50 – изгибающее напряжение в кгс/см²; 0,65 – вес подвижного груза в кг. L_1 – расстояние между продольными осями указателя деформации и испытуемого образца (24 см).

Номер образца	Длина, мм	Ширина, мм	Толщина, мм	Масса перемещаемого груза, кг
1	120±2	15±0,5	10±0,5	0,650
2	80±1	10±0,2	4±0,2	0,200
3	50±0,5	6±0,2	4±0,2	0,100

Для аморфных полимеров: $T_c > T_{\text{вика}}$ на 5-10 °С;

$T_c > T_{\text{мартенса}}$ на 20-25 °С

В таблице приведены значения теплостойкости полимеров по Мартенсу.

Значения теплостойкости некоторых полимеров

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

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

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

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

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ

- способность полимеров сохранять неизменным химическое строение при повышении температуры
- верхний предел рабочих температур в тех случаях, когда работоспособность полимера определяется устойчивостью к химическим превращениям

Изменение химического строения полимеров
при нагревании

СТРУКТУРИРОВАНИЕ

ДЕСТРУКЦИЯ
(в инертных или
окислительных средах)

Факторы, влияющие на термостойкость полимеров

- Химическое строение (наличие ароматических заместителей, регулярность строения, молекулярная масса)
- Физическое состояние (переход в состояние расплава резко ускоряет деструкцию)
- Температура и продолжительность воздействия (при длительном воздействии повышенной температуры термостойкость обычно на несколько десятков градусов ниже).

Методы оценки термостойкости

МЕТОДЫ

экспресс-методы

позволяют охарактеризовать температурные зависимости различных химических превращений и физических свойств

ТГА, ДТА

длительные испытания

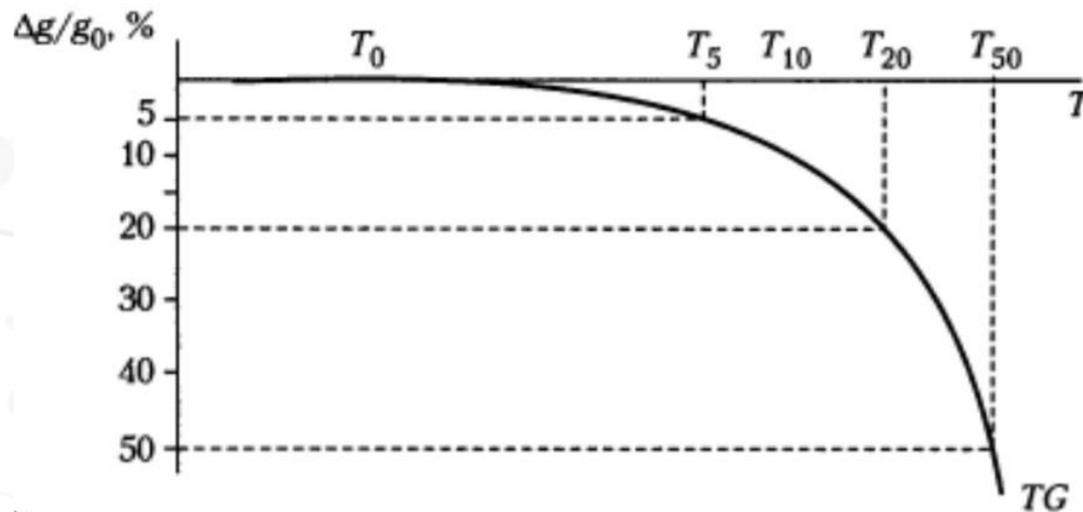
служат для установления верхней температуры длительной эксплуатации по отношению к определенным свойствам материалов

физико-механические свойства

В прикладной физике полимеров используют следующие методы определения термостойкости полимеров.

- Термогравиметрия
- Дифференциальный термический анализ.

В частности, в методе термогравиметрии непрерывно фиксируют изменение массы нагреваемого полимера. На рисунке показана типичная кривая потери массы в координатах $\Delta g/g - T$.



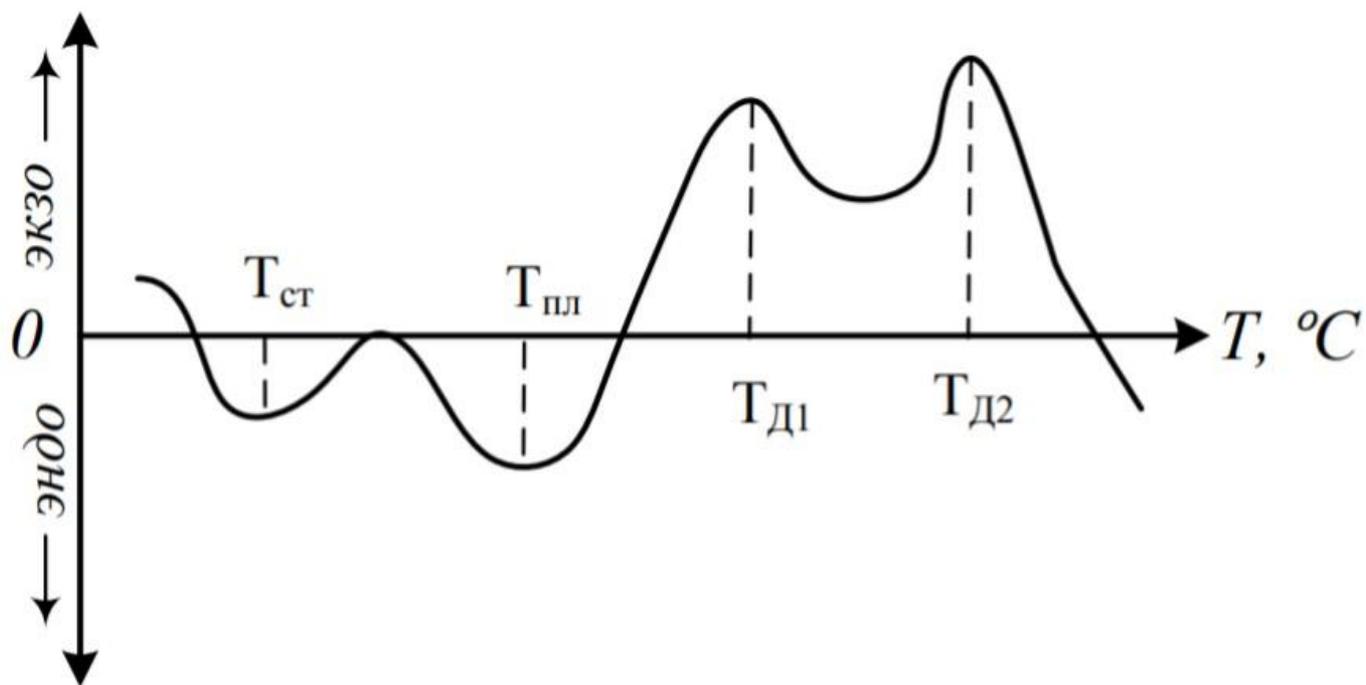
Кривая изменения массы полимера g в зависимости от температуры испытания образца

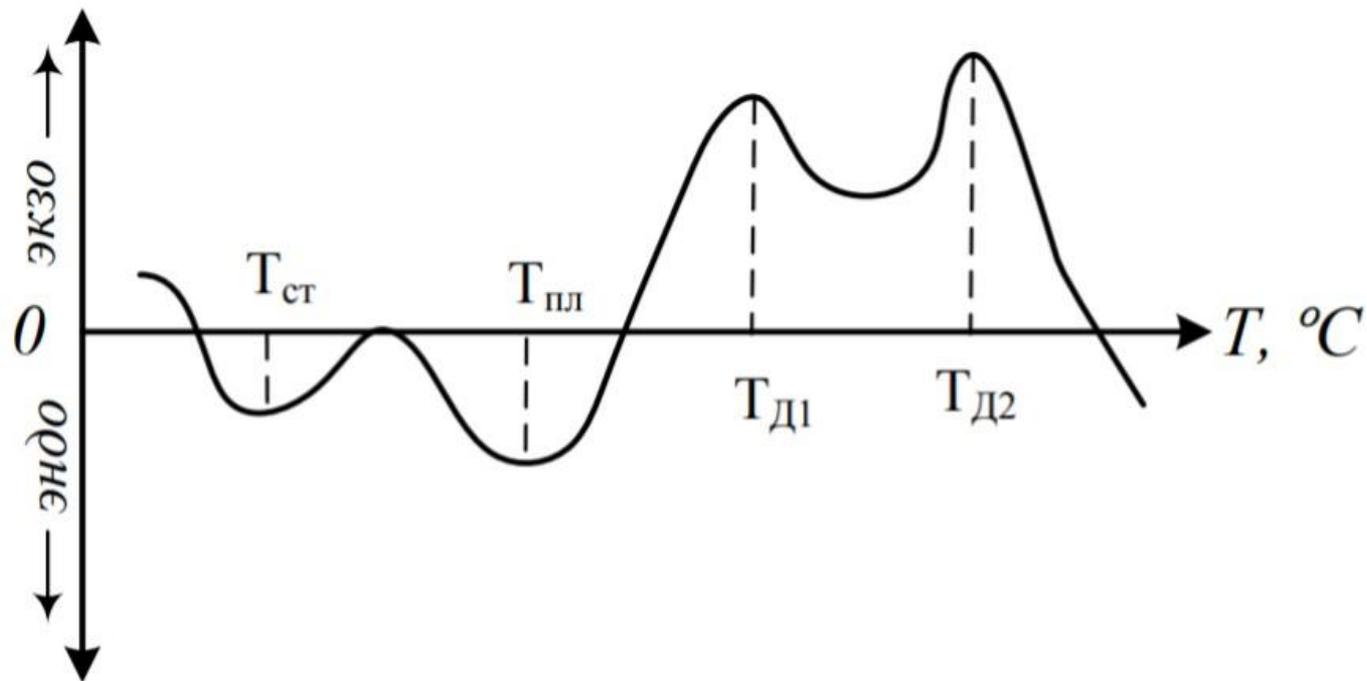
В рассматриваемом методе количественной характеристикой термостойкости полимеров является температура T_0 , при которой начинается интенсивная потеря массы образца полимера, или температура, при которой потеря массы составляет определенную долю от исходной массы образца, например, 0,5, а температура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

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

Полимеры	$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_{0,5}, ^\circ\text{C}$
Поливинилхлорид	170	270
Полипропилен	300	380
Полистирол	310	365
Полиэтилен	320	405

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

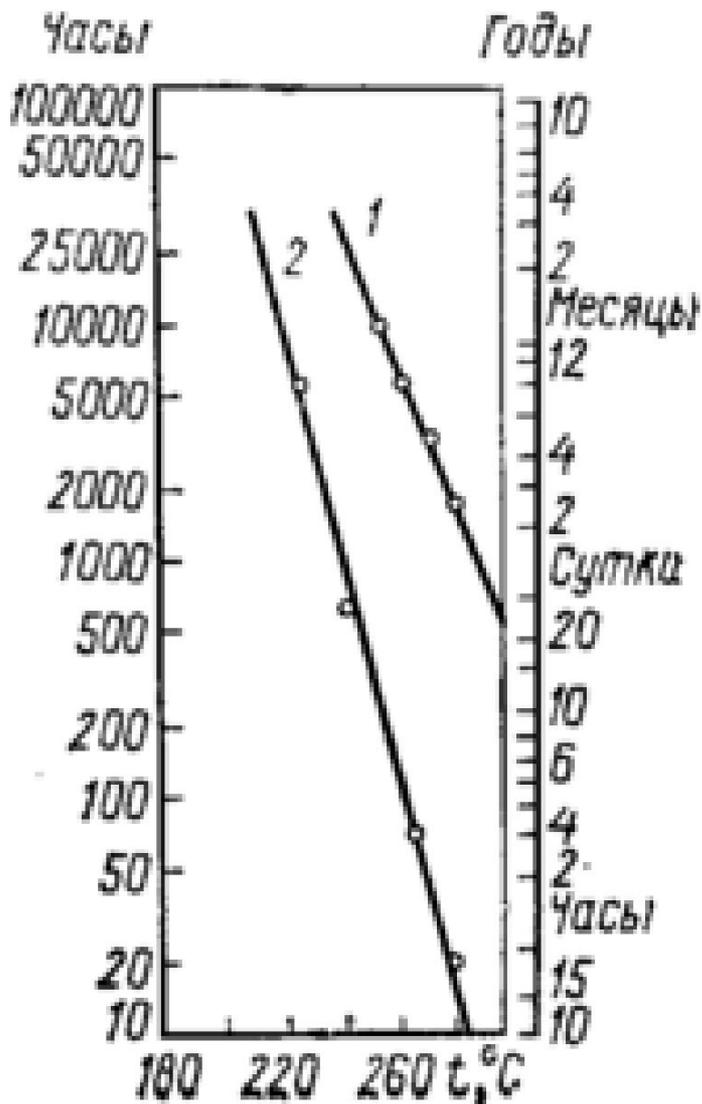




Из рисунка видно, что процессы нагревания полимера характеризуются эндо- и экзо эффектами. При этом эндо эффекты ответственны за физические процессы, связанные с поглощением энергии. Это процессы стеклования, плавления и др. В тоже время экзо эффекты свидетельствуют о выделении энергии, сопровождающей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

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

Длительная термостойкость



Время проведения испытаний - 8—12 месяцев (далее - экстраполяция).

Длительная термостойкость полимеров характеризуется:

1. температурой, которая не вызывает при продолжительном тепловом воздействии существенных изменений свойств материалов (снижения показателей, измеренных при $T_{комн}$ примерно на 10% по сравнению с исходным значением). Эта величина приводится, как правило, для 25000 часов (примерно 3 года).

2. периодом полураспада - временем, при котором соответствующие показатели снижаются на 50% от их исходного значения.

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



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