

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический  
университет

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ МЕТОД  
ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

*Методические указания к лабораторному практикуму  
по химии и физике полимеров*

**С о с т а в и т е л и:**     **А.П. Белокурова**  
                                  **В.А. Бурмистров**  
                                  **Т.А. Агеева**

Иваново 2006

Составители: А.П. Белокурова, В.А. Бурмистров, Т.А. Агеева

УДК 678.01: 53: 544 (072)

Термомеханический метод исследования полимеров: Методические указания к лабораторному практикуму по химии и физике полимеров / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.; Сост. А.П. Белокурова, В.А. Бурмистров, Т.А. Агеева. – Иваново, 2006.- 36 с.

В методических указаниях показаны возможности применения термомеханического метода для исследования полимеров, рассматривается возможность определения температур стеклования и текучести полимеров, влияние пластификаторов на температуру стеклования и текучести. На основании метода групповых вкладов предлагается рассчитать температуру стеклования и плавления полимеров.

Предназначены для студентов дневного и заочного обучения.

Рецензент

кандидат химических наук ***А.К. Кузнецов***  
(ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет)

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Физико-механические свойства полимеров	5
Лабораторные работы	23
Контрольные вопросы	29
Приложения	31
Список литературы	35

## ВВЕДЕНИЕ

Использование полимеров в различных отраслях техники и в быту обусловлено наличием у них определенного комплекса потребительских свойств и, прежде всего физических. Так, для полимерных композиционных материалов, пленок очень важным является сочетание высокой механической прочности и сохранение ее в условиях внешних воздействий. Применение полимеров в качестве электроизоляционных материалов предопределяет наличие у них необходимого комплекса диэлектрических характеристик. Полимерные материалы, которые используются в качестве защитных покрытий и гидроизоляции, должны иметь хорошую атмосферостойкость и водонепроницаемость.

Для решения задач, связанных с переработкой полимеров в изделия, требуется знание физических и физико-химических свойств полимеров в широком диапазоне температур и различных внешних воздействий. Очень важными являются теплофизические характеристики полимеров. Для того, чтобы оценить температурный интервал эксплуатации полимеров и материалов на их основе, необходимо знать температуру стеклования. Температурные режимы переработки полимеров существенно зависят от температуры текучести и термической устойчивости полимера.

Физические свойства полимеров определяются их химическим строением, природой и характером атомов и групп, образующих повторяющиеся звенья цепи, а также порядком соединения этих звеньев, структурой макромолекул. От наличия того или иного типа упорядочения в полимере, надмолекулярной структуры будут зависеть его механические, оптические, диэлектрические и другие характеристики.

В данном лабораторном практикуме рассматриваются теоретические вопросы, связанные с теплофизическими характеристиками полимеров, информация о которых необходима при использовании полимерных материалов в различных отраслях промышленности, а также методы их определения.

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Полимеры обладают особыми механическими свойствами, принципиально отличающими их от низкомолекулярных твердых тел и жидкостей. Эти отличия обусловлены цепным строением и высокой молекулярной массой полимерных молекул. Длинноцепочечное строение макромолекул предопределяет специфику фазовых и агрегатных состояний полимеров, которые во многом отличаются от соответствующих состояний низкомолекулярных соединений.

Полимеры могут существовать в двух фазовых состояниях: аморфном и кристаллическом. Основным критерием для отнесения вещества к тому или иному фазовому состоянию является наличие определенного порядка в расположении частиц (структурных элементов) данного вещества.

Кристаллическое состояние полимеров характеризуется наличием областей с дальним трехмерным порядком в расположении атомов и молекул. Размеры этих областей (кристаллитов) в десятки и сотни раз превышают размеры звена цепи и в то же время меньше контурной длины макромолекулы, одна и та же цепь может проходить через несколько кристаллических областей. Кристаллическая фаза в полимерах никогда не распространяется на весь объем, и степень кристалличности для реальных полимеров составляет, как правило, 20-80 %.

Аморфное состояние характеризуется наличием областей с ближним порядком в расположении отдельных звеньев, размеры которых гораздо меньше контурной длины цепи и в которых упорядоченность по мере удаления от произвольно выбранной точки резко уменьшается.

Агрегатные состояния тел различаются по характеру теплового движения частиц (кинетических элементов), образующих эти тела, и плотностью их упаковки. В отличие от низкомолекулярных соединений, в газообразном состоянии полимер не может находиться, т.к. гораздо легче разорвать цепи макромолекул на отдельные фрагменты, чем преодолеть суммарные силы межмолекулярного взаимодействия. Полимерные цепи имеют громадную длину и большое количество межмолекулярных связей между соседними цепями, поэтому без разложения полимера перевести его в газообразное состояние не удается.

Кристаллические полимеры находятся в твердом агрегатном состоянии. Аморфные полимеры могут находиться в твердом (стеклообразном) и жидком агрегатных состояниях.

Аморфные полимеры в зависимости от температуры могут существовать в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В стеклообразном состоянии происходит колебательное движение атомов и групп атомов, образующих макромолекулы, около положений равновесия. В температурной области стеклообразного состояния энергия теплового движения недостаточна для перемещения отдельных участков макромолекул относительно друг друга, поэтому форма макромолекул и их взаимное расположение практически не изменяются во времени. Соответственно при малых нагрузках в стеклообразном состоянии у полимеров наблюдаются лишь небольшие упругие деформации. Упругая деформация связана с деформируемостью межатомных и межмолекулярных связей и валентных узлов, она описывается уравнением Гука, которое для одноосного сжатия может быть записано

$$\sigma_n = E \varepsilon_n \quad (1)$$

где  $\sigma_n$  – нормальное напряжение,  $\varepsilon_n$  – деформация в продольном напряжении,  $E$  – модуль упругости.

Упругая деформация возникает в веществе мгновенно после приложения постоянного механического усилия и сразу же исчезает после его снятия. Это полностью обратимая деформация.

При повышении температуры и интенсивности колебательных движений атомов и групп, составляющих макромолекулы, появляется колебательная подвижность более крупных участков макромолекул – сегментов. Появление сегментальной подвижности делает возможным конформационные переходы макромолекул, что обуславливает более резкое изменение с температурой плотности, теплоемкости, теплопроводности и других свойств, а также появление у полимера новых качеств, в частности, способности к большим обратимым деформациям, называемым эластическими или высокоэластическими. Поэтому при достижении температуры, при которой начинается сегментальная подвижность и связанная с ней высокоэластическая деформация, аморфный полимер переходит из твердого стеклообразно-

го в высокоэластическое состояние. Это состояние характерно только для полимеров, причем для полимеров с достаточно высокой гибкостью цепей; у жесткоцепных полимеров оно не проявляется.

Как и упругая, высокоэластическая деформация является обратимой, однако, в отличие от первой, ее восстановление протекает не мгновенно, а во времени.

Дальнейшее повышение температуры способствует более интенсивному движению сегментов, становятся возможными взаимные перемещения макромолекул под действием нагрузки, появляется способность к течению. Это свидетельствует о переходе полимера из высокоэластического состояния в жидкое, текучее. Вследствие высокой вязкости жидких полимеров это состояние принято считать вязкотекучим. В вязкотекучем состоянии реализуется подвижность всех трех кинетических элементов: отдельных атомов и групп, сегментов и макромолекул, развивающаяся деформация является необратимой.

Линейные аморфные полимеры могут находиться в трех указанных физических состояниях и переходить из одного в другое при изменении температуры. Переходы из одного физического состояния в другое осуществляются в пределах одной аморфной фазы, поэтому температуры этих переходов не являются четко фиксированными, а характеризуются определенным интервалом. Соответствующие температуры переходов из стеклообразного состояния в высокоэластическое и из высокоэластического в вязкотекучее получили название температура стеклования  $T_c$  (или  $T_g$ ) и температура текучести  $T_t$  (или  $T_f$ ). Как было указано выше,  $T_c$  и  $T_t$  являются важными теплофизическими характеристиками полимеров, так как позволяют оценить температуры эксплуатации и переработки полимеров.

Для определения физических состояний и границ их существования, температуры стеклования и температуры текучести применяются различные методы. Для этих целей можно использовать температурную зависимость любого свойства, связанного с тепловым движением, например, изменение удельного объема, удельной теплоемкости, тангенса угла диэлектрических потерь, коэффициента диффузии, коэффициента газопроницаемости, величины деформации и др.

В методическом пособии подробно не рассматривается часть перечисленных методов, но указывается характер изменения свойств в зависимости от температуры, позволяющей оценить  $T_c$ .

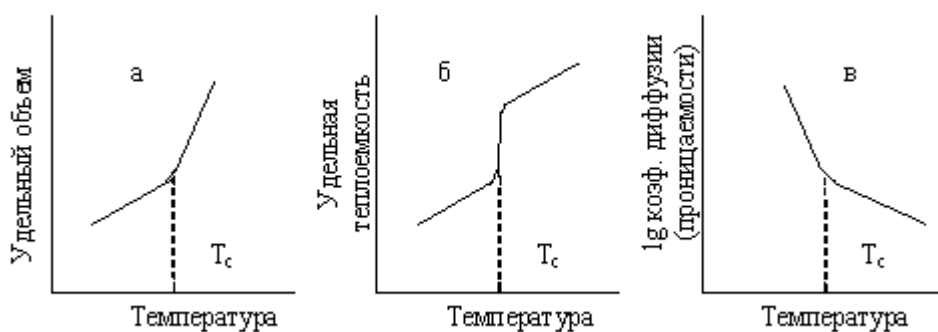


Рис. 1. Температурная зависимость удельного объема (а), удельной теплоемкости (б), коэффициента диффузии или проницаемости (в)

Одним из наиболее распространенных методов экспериментального определения температуры стеклования и температуры текучести является термомеханический метод. Этот метод был разработан В.А. Каргиным и Т.И. Соголовкой. Термомеханический метод основан на определении величины деформации в зависимости от температуры, при этом характер прилагаемой нагрузки может быть различным: нагрузка может быть постоянно действующая или периодически прилагаемая на определенный промежуток времени, при этом фиксируется деформация полимерного тела при каждой температуре и выбранном времени действия силы. Чаще всего используется стандартная скорость роста температуры, величина которой составляет от 1,5 до 4 град/мин.

Зависимость деформации аморфного полимера от температуры, получившая название термомеханической кривой, схематически представлена на рис.2

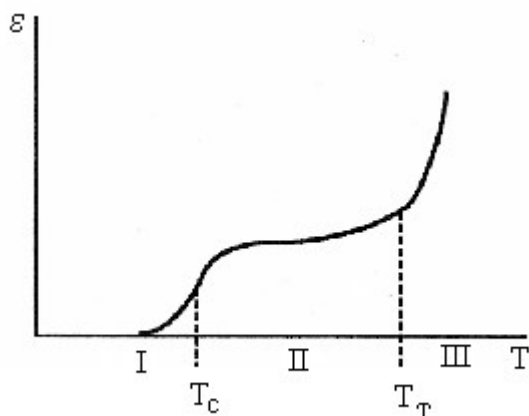


Рис. 2. Термомеханическая кривая аморфного полимера: I – стеклообразное состояние полимера; II – высокоэластическое состояние полимера; III – вязкотекучее состояние полимера



Первый подъем на термомеханической кривой связан с переходом полимера из твердого стеклообразного состояния в высокоэластическое. В высокоэластическом состоянии полимер обладает способностью к развитию больших обратимых деформаций под действием небольшой силы. При дальнейшем нагревании резкое увеличение деформации связано с появлением вязкотекучего состояния, при котором характерно вязкое течение полимерного вещества.

Во всех трех физических состояниях полимер может находиться только в том случае, если его молекулярная масса достаточно велика. Если молекулярная масса полимера мала, он из стеклообразного состояния переходит непосредственно в вязкотекучее (рис.3).

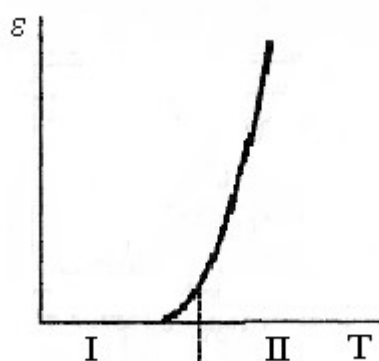


Рис. 3. Термомеханическая кривая полимера с малой молекулярной массой: I – стеклообразное состояние полимера; II – вязкотекучее состояние полимера

Необходимо определить, с какой молекулярной массы полимер начинает обнаруживать высокоэластическое состояние. Для этого целесообразно рассмотреть серию термомеханических кривых (ТМК) полимергомологов различной молекулярной массы, приведенных на рис.4.

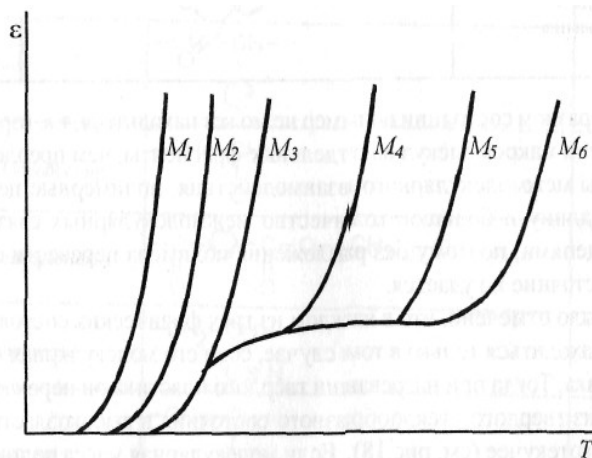


Рис. 4. Схематическое изображение ТМК полимеров различной молекулярной массы:  
 $M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5 < M_6$

Из рис. 4 видно, что с ростом молекулярной массы температура стеклования полимера вначале растет, а затем практически перестает изменяться. Та молекулярная масса, с которой перестает наблюдаться это изменение, и является молекулярной массой механического (кинетического) сегмента. С этой молекулярной массы полимер начинает проявлять высокоэластическое состояние. Это вполне понятно, так как сегмент и есть тот отрезок макромолекулы, концы которого могут перемещаться независимо друг от друга. Если макромолекула имеет длину большую, чем протяженность сегмента, тепловое движение может осуществляться лишь в отдельных ее местах, не затрагивая макромолекулы в целом. Это приводит к появлению больших обратимых деформаций без приложения существенных механических усилий. Это и есть высокоэластическое состояние.

Если молекулярная масса полимера превосходит величину сегмента, то дальнейшее ее увеличение не может привести к росту температуры стеклования, так как движение сегментов, как отдельных частей макромолекул уже может вполне проявляться.

Температура текучести полимера возрастает с увеличением молекулярной массы, поскольку течение есть не что иное, как перемещение отдельных макромолекул относительно друг друга как целого. Чем больше длина макромолекулы, тем больше энергии необходимо затратить, чтобы вызвать течение. Поэтому температура текучести все время растет с увеличением молекулярной массы.

Сшитые аморфные полимеры при небольшом числе поперечных связей между макромолекулами характеризуются термомеханической кривой, приведенной на рис. 5.

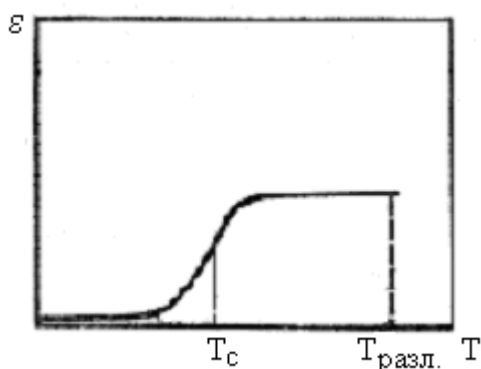


Рис. 5. Термомеханическая кривая сшитого аморфного полимера

Узлы сетки препятствуют относительно перемещению центров тяжести полимерных цепей. В сшитом полимере вязкотекучее состояние отсутствует, и высокоэластическая деформация проявляет-

ся вплоть до температуры начала разложения ( $T_{\text{разл.}}$ ), выше которой ТМК имеет сложный характер. При увеличении частоты пространственной сетки высокоэластическая деформация уменьшается, и, когда число поперечных связей превысит одну на каждый сегмент, трехмерный полимер будет деформироваться как обычное твердое тело, то есть высокоэластическая деформация перестанет проявляться.

Перейдем теперь к кристаллическим полимерам. В одних случаях форма ТМК кристаллических полимеров отличается от формы тех же кривых для аморфных полимеров, а в других случаях почти совпадает. Только с помощью термомеханического метода исследования нельзя ответить на вопрос, является ли полимер аморфным или кристаллическим. Предварительно необходимо получить рентгенограмму образца, а затем сопоставить данные рентгеноструктурного анализа с результатами термомеханического исследования.

Термомеханическая кривая для кристаллического полимера может иметь вид, схематически показанный на рис. 6.

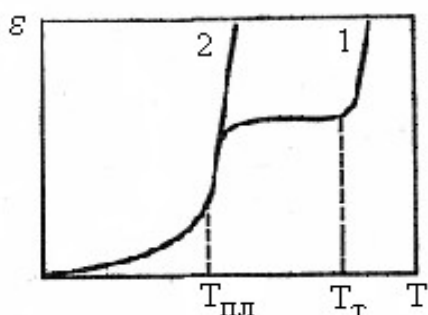


Рис. 6. Термомеханические кривые кристаллических полимеров:

- 1 – полимер с  $T_{\text{пл}} < T_{\text{т}}$ ;
- 2 – полимер с  $T_{\text{пл}} > T_{\text{т}}$

Если полимер достаточно глубоко закристаллизован, высокоэластическое состояние практически полностью подавляется, и в широком интервале температур он не обнаруживает заметных деформаций. При переходе к температуре плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) деформация резко возрастает и достигает максимального значения (рис. 6, кривая 2). Если степень полимеризации полимера сравнительно невысока, так что его  $T_{\text{т}}$  оказывается ниже  $T_{\text{пл}}$ , то при плавлении он сразу переходит в вязкотекучее состояние (рис. 6, кривая 2). При достаточно высоких степенях полимеризации  $T_{\text{т}}$  может оказаться выше  $T_{\text{пл}}$ . В этом случае на термомеханической кривой появляется плато высокоэластичности (рис. 6, кривая 1). Необходимо отметить, что поведение кристаллических полимеров в условиях термомеханических испытаний не огра-

ничивается рассмотренными случаями. Реальные полимеры могут давать самые различные формы термомеханических кривых.

Полученные из термомеханических кривых значения температур стеклования гомополимеров являются важнейшими характеристиками, так как определяют температурный интервал работоспособности полимерных изделий. Температуры стеклования полимеров изменяются в широких пределах. Наименьшая температура стеклования составляет  $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такой морозоустойчивостью обладает полидиметилсилоксан, который является промышленным полимером. В области высоких температур реально достигнутая температура стеклования превышает  $500\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Основное влияние на температуру стеклования оказывает химическое строение полимера. Огромный опыт, накопленный за многие десятилетия исследования структуры и свойств полимеров, показывает, что связь между температурой стеклования и химическим строением настолько отчетливо выражена, что ей можно дать количественную оценку. Зная химическое строение повторяющегося звена полимера, можно рассчитать его температуру стеклования. Такой расчет выполняется на основе соблюдения принципа аддитивности.

Принцип аддитивности означает, что большое количество характеристик, рассчитанных на моль вещества, можно вычислить путем суммирования вкладов атомов, групп или связей:

$$F = \sum_i n_i F_i, \quad (2)$$

где  $F$  – мольная характеристика;  $n_i$  – число компонентов типа  $i$ , вносящих свой вклад в эту характеристику;  $F_i$  – числовое значение вклада  $i$ -того компонента.

Полимеры оказываются идеальным материалом для применения принципа аддитивности в связи с тем, что их структура образована последовательностями простых групп. В общем случае концевые группы играют незначительную роль. Следовательно, такие мольные величины можно выражать на моль структурной единицы. Понятие аддитивности распространяется как на индивидуальные соединения, так и на их смеси. При расчете характеристик полимеров могут быть использованы три аддитивных метода: применение атомных вкладов, применение групповых вкладов, применение связевых вкладов. Для

практических целей следует отдать предпочтение методу групповых вкладов. В этом случае небольшие изменения атомных вкладов, обусловленные природой окружения, учитываются путем комбинирования таких атомов в наиболее часто используемые молекулярные группы. Аддитивными функциями для полимеров являются: молекулярная масса, мольный объем, мольное тепловое расширение, мольная теплоемкость, мольная энтропия плавления, мольная энергия когезии, мольная функция стеклования, мольная функция плавления, мольная рефракция, мольная функция характеристической вязкости и др.

### *Температура перехода в стеклообразное состояние для полимеров без боковых цепей*

Уравнение для расчета температуры стеклования  $T_g$  для полимеров без боковых цепей имеет вид:

$$T_g = \frac{Y_g}{Z} = \frac{\sum Y_{gi}}{Z}, \quad (3)$$

где  $Y_g$  – мольная функция стеклования;  $Z$  – число атомов вдоль цепи в пределах мономерного звена.

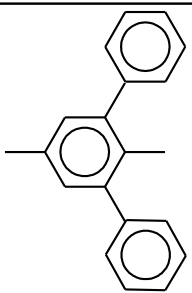
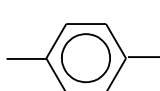
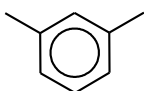
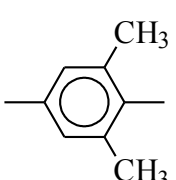
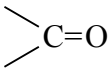
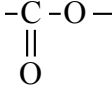
Если в цепь главных валентностей входит ароматическое кольцо, то  $Z$  оценивается следующим образом:

*орто*-фенилен,  $Z = 2$ ; *мета*-фенилен,  $Z = 3$ ; *пара*-фенилен,  $Z = 4$ .

Значения групповых вкладов  $Y_{gi}$  приведены в табл. I.

Таблица 1

Групповые вклады  $Y_{gi}$ 

Группа	$Y_{gi}$	Группа	$Y_{gi}$
$-\text{CH}_2-$ { полиамиды, поликарбамиды, полиуретаны и другие полимеры	- - 270 170		2300
$-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$	336 226 576 730		
   полиамиды, полиуретаны, полиоксиды, полисульфиды, полисилоксаны, поликарбамиды, другие полимеры	2200 1500 1500 1300 1200 1850 1500 2000	$-\text{CH}=\text{CH}-$ цис транс $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ цис транс $-\text{CHF}-$ $-\text{CHCl}-$ $-\text{CF}_2-$ $-\text{CCl}_2-$ $-\text{CFCl}-$ $-\text{O}-$  	340 700 480 480 330 538 300 330 350 280 365 640

Окончание табл. 1

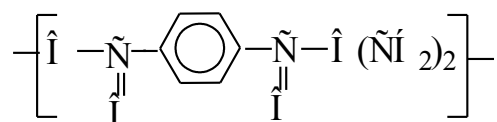
Группна	$Y_{gi}$	Группна	$Y_{gi}$
$\begin{array}{c} -O-C-O- \\    \\ O \end{array}$	780	$\begin{array}{c} -N-C- \\   \quad    \\ H \quad O \end{array}$	1000
$\begin{array}{c} -C-O-C- \\    \quad    \\ O \quad O \end{array}$	555	$\begin{array}{c} -N-C-O- \\   \quad    \\ H \quad O \end{array}$	1200
$\begin{array}{c} -S- \\   \\ O=S=O \\   \end{array}$	280	$\begin{array}{c} -N-C-N- \\   \quad    \quad   \\ H \quad O \quad H \end{array}$	1450
$\begin{array}{c} O=S=O \\   \\ O \end{array}$	1200	$\begin{array}{c} CH_3-Si-CH_3 \\   \end{array}$	20
$\begin{array}{c} O=S=O \\   \\ O \end{array}$	450		

*Пример 1.*

Оценить температуру перехода в стеклообразное состояние для полиэтилентерефталата.

*Решение.*

Структурное звено полиэтилентерефталата



Значения групповых вкладов  $Z_i$  и  $Y_{gi}$  (табл. 1)

2 CH <sub>2</sub>	$Z_i$ 2	$Y_{gi}$ 340
2 $\begin{array}{c} -C-O \\    \\ O \end{array}$	4	1280
1 C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4	1850
	$Z = 10$	$Y_g = 3470$

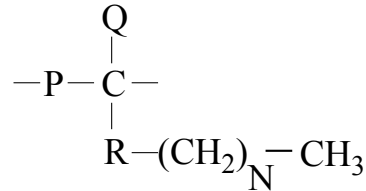
Следовательно, рассчитанное значение составляет

$$T_g = \frac{Y_g}{Z} = \frac{3470}{10} = 347K$$

Экспериментальные значения изменяются от 343 до 350 К.

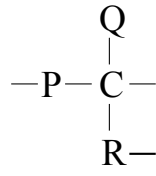
**Температура перехода в стеклообразное состояние  
для полимеров с боковыми цепями**

Общая формула полимера с боковыми цепями может быть представлена в виде



где P, Q и R – произвольные структурные группы.

Такая структура может быть получена из «основного полимера»



путем добавления N метиленовых групп в боковую цепь.

Температура перехода в стеклообразное состояние для этой группы полимеров можно вычислить по формуле

$$Y_g = T_g (Z_o + N) = Y_{go} + h(N) \quad (4)$$

или 
$$T_g = \frac{Y_{go} + h(N)}{Z_o + N}, \quad (5)$$

где N – число метиленовых групп в боковой цепи (в расчете на структурную единицу); h(N) – поправочный фактор для Y<sub>g</sub>, учитывающий боковую цепь и зависящий от N; Z<sub>o</sub> и Y<sub>go</sub> относятся к строению «основной цепи полимера».

Поскольку Y<sub>go</sub> = T<sub>go</sub> Z<sub>o</sub>, где T<sub>go</sub> – температура перехода «основного полимера» в стеклообразное состояние, то функцию h(N) можно рассчитать по формуле

$$h(N) = T_g (Z_o + N) - T_{go} Z_o \quad (6)$$

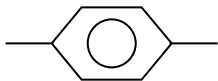
В табл. 2 сведены типы полимеров, для которых можно получить значение T<sub>g</sub> описанным способом.



Таблица 2

## Типы полимеров с боковыми цепями

<i>Типы полимеров</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
Полиолефины	-CH <sub>2</sub> -	-H
Поливиниловые эфиры	-CH <sub>2</sub> -	-H
Полиалкилстиролы	-CH <sub>2</sub> -	-H
Полиакрилаты	-CH <sub>2</sub> -	-H
Полиизоакрилаты	-CH <sub>2</sub> -	-H
Полиметакрилаты	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>3</sub>
Полидиены	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH=	-
Полиэтиленгликольалкилмалонаты	$  \begin{array}{c}  \tilde{N}-\hat{I} \\  \parallel \\  O  \end{array}  (CH_2)_2O(CH_2)_2O-  \begin{array}{c}  \tilde{N}- \\  \parallel \\  O  \end{array}  $	-H

<i>Тип полимера</i>	<i>R</i>	<i>Z<sub>o</sub></i>	<i>Y<sub>go</sub>, K</i>
Полиолефины	-	2	506
Поливиниловые эфиры	- O -	2	512
Полиакрилстиролы		2	746
Полиакрилаты	- COO -	2	560
Полиизоакрилаты	- COO-CH(CH <sub>3</sub> )	2	568
Полиметакрилаты	- COO -	2	756
Полидиены	-	4	820
Полиэтиленгликольалкилмалонаты	-	10	2440

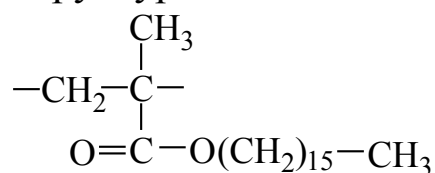
На рис. 7 представлены полученные этим способом значения  $h(N)$ .

*Пример 2.*

Оценить температуру перехода в стеклообразное состояние для полигексадецилметакрилата.

*Решение.*

Структурное звено полимера



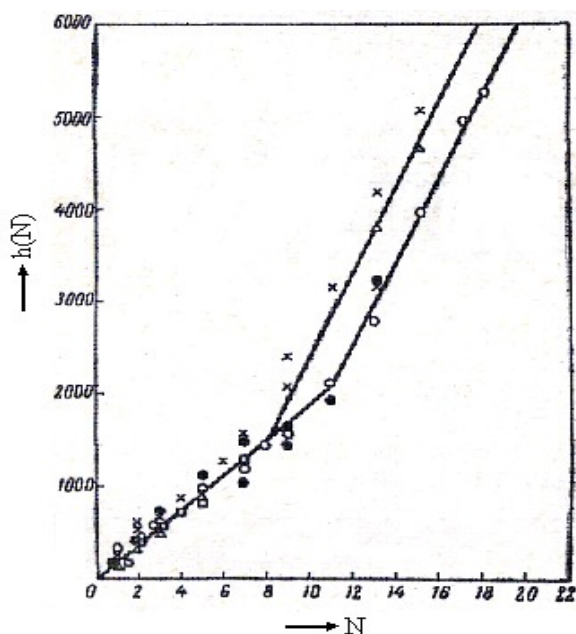


Рис. 7. Температуры переходов в стеклообразное состояние для полимеров с боковыми цепями:  
 x – полиолефины;  
 o – поли-*n*-стиролы;  
 Δ – полиакрилаты;  
 • – полиметакрилаты;  
 — – поливиниловые эфиры.

«Основной полимер» – полиметилметакрилат с  $T_{g0} = 378$ ;  $Z_0 = 2$ ; следовательно  $Y_{g0} = 756$  (из табл. II). Для боковой цепи  $N = 15$ . По рис. 7  $h(N) = 3900$ .

С помощью формулы (3) можно получить, что

$$T_g = (756 + 3900)/(2 + 15) = 4656/17 = 274 \text{ К.}$$

Приводимое в литературе /1/ значение  $T_g$  составляет 288 К.

В настоящее время разработаны более сложные способы расчета температуры стеклования с учетом взаимодействия между макромолекулами, порядка присоединения заместителей, частоты и прочности сетки межмолекулярных связей, состава сополимеров, наличия разветвлений в полимерах и других факторов, описываются компьютерные программы, которые позволяют оценивать физические свойства полимеров на основе химического строения, а также можно проводить компьютерный синтез полимеров с заданными физическими свойствами. Необходимая информация и принцип расчета приводится в монографии /2/.

Как указывалось выше, аморфный полимер в зависимости от температуры может находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Зная химическое строение полимеров, можно оценить температуру стеклования (в этом разделе удобнее ее обозначить как  $T_c$ ). Крайне желательно знать и температуру текучести ( $T_T$ ), протяженность температурного интервала высокоэластичности. Температура текучести – это температура, выше которой при любых малых напряжениях наблюдается вязкое течение. Знание величины  $T_T$  необходимо при переработке полиме-

ров, протяженность температурного интервала высокоэластического состояния ( $T_T - T_c$ ) определяет нижнюю границу температурного интервала переработки полимера. В связи с этим стремятся получать полимеры с такой молекулярной массой, при которой материал уже обладает необходимыми механическими свойствами,  $T_T$  еще не слишком велика, так что не потребуются чрезмерно высокие температуры переработки.

К сожалению, Д.В. Ван Кревеленом не приводятся данных, необходимых для расчета  $T_T$  /1/, вероятно, это связано с тем, что  $T_T$  зависит от молекулярной массы цепи. А.А. Аскадским дается методика расчета температуры текучести аморфных полимеров и температурного интервала высокоэластичности полимеров по их химическому строению, приводятся уравнения для расчета соотношения  $T_c/T_T$ , которые могут быть решены с помощью компьютерных программ, для этого необходимо предварительно оценить молекулярную массу сегмента, максимальную степень полимеризации, при которой полимер может быть переведен в вязкотекучее состояние без деструкции /2/.

Иногда температуру текучести отождествляют с температурой размягчения ( $T_{разм}$ ) и плавления ( $T_{пл}$ ), что не совсем верно.

Температура плавления определяется как температура, при которой полимер переходит из кристаллического состояния в вязкотекучее. В отличие от низкомолекулярных соединений, где этот процесс совершается скачкообразно, для полимеров плавление наблюдается в некотором температурном интервале. Наличие интервала при плавлении обусловлено полидисперсностью полимерных цепей, их разнозвенностью и несовершенством образованных кристаллов.

Аморфные полимеры не имеют четко выраженной температуры плавления, поэтому для их характеристики используют температуру размягчения. Она представляет собой в сущности температуру текучести под действием собственной массы или под незначительной нагрузкой. Так же как и температура текучести,  $T_{пл}$  и  $T_{разм}$  растут с увеличением молекулярной массы полимера.

Для линейных полимеров без боковых цепей температуру плавления можно оценить, используя принцип аддитивности

$$T_{плавл.} = \frac{Y_m}{Z} = \frac{\sum_i Y_{mi}}{Z},$$

где  $Y_m$  – аддитивная величина, которую можно назвать мольной функцией перехода в расплавленное состояние;  $Z$  – число атомов вдоль цепи главных валентностей в пределах мономерного звена. Если в цепь главных валентностей входит ароматическое кольцо, то  $Z$  оценивается следующим образом: *o*-фенилен,  $Z = 2$ ; *m*-фенилен,  $Z = 3$ ; *p*-фенилен,  $Z = 4$ .

Групповые вклады в температуру плавления ( $Y_{mi}$ ) представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

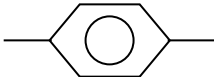
Групповые вклады в температуру плавления ( $Y_{mi}$ )

Группа	Тип полимера							
	полиоксид	полисульфид	диэфир	карбонат поли-	полиангидрид	полиамид	полиуре-тан	амид поликарб-
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$-\text{CH}_2-$ $\begin{cases} n = 1-4 \\ n = 5 \end{cases}$	170 380	170 380	170 380	170 380	170 380	170 380	170 380	170 380
$-\text{O}-$	900	–	750	–	–	600	450	–
$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$	1390	–	–	–	–	–	–	–
$-\text{S}-$	–	960	–	–	–	750	–	–
$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$	–	1800	–	–	–	–	–	–
$-\text{S}-\text{S}-$	–	1140	–	–	–	–	–	–
$-\text{COO}-$	–	–	1160	–	–	–	–	–
$-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$	–	–	–	1500	–	–	–	–
$-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$	–	–	–	–	1720	–	–	–
$-\text{CONH}-$	–	–	–	–	–	2560	–	–
$-\text{OCONH}-$	–	–	–	–	–	–	2430	–
$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}$	–	–	–	–	–	–	–	3250
$-\text{C}_6\text{H}_4-$	–	–	2100	–	–	2300	–	–
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	–	–	5600	–	–	–	–	–

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	–	–	1900	–	–	2700	2300	2450
$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$	–	–	–	–	–	4000	–	–
$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	–	–	–	–	–	–	3200	3650
Дополнительная метиленовая цепь (поправка)	-150	0	0	0	-190	-260	-170	0

Таблица 4

Некоторые значения групповых вкладов в  $Y_m$   
(в других комбинациях не применяется)

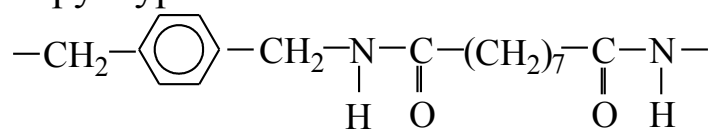
Полимер	Характеристическая группа	$Y_{mi}$
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-$	414
Полипропилен	$-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	742
Полиизобутилен	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	380
Полистирол	$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	856
Поливиниловый спирт	$-\text{CH}(\text{OH})-$	892
Поливинилхлорид	$-\text{CHCl}-$	946
Поливинилиденхлорид	$-\text{CCl}_2-$	796
Поливинилфторид	$-\text{CHF}-$	776
Поливинилиденфторид	$-\text{CF}_2-$	718
Поли- <i>n</i> -ксилилен		3938

*Пример 3.*

Оценить температуру плавления поли-парафенилендиметилен-азеламида.

*Решение.*

Структурное звено



Из табл. 3 следует сложить групповые вклады:

	$Z_i$	$Y_{mi}$
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$	6	2700
2 $-\text{CONH}-$	4	5120
4 $-\text{CH}_2-$ (170)	4	680
3 $-\text{CH}_2-$ (380)	3	1140
нечетная метиленовая цепь	—	-260
	<hr/>	<hr/>
	$Z = 17$	$Y_m = 9380$
	$T_{пл} = 9380/17 = 552 \text{ K}$	

Термомеханический метод исследования полимеров позволяет определить не только физическое состояние полимеров и найти температуры перехода из одного состояния в другое, но и произвести более полную оценку его структуры и свойств.

На основании анализа ТМК можно провести:

- 1) сравнительную оценку гибкости макромолекул различных полимеров;
- 2) сравнительную оценку величин молекулярных масс полимергомологов;
- 3) оценку полидисперсности полимера;
- 4) определение температурных интервалов процессов отверждения для термореактивных полимеров, оценку степени структурирования сетчатых образцов;
- 5) при помощи термомеханического метода можно также изучить влияние на механические и технологические свойства полимерных материалов пластификаторов, наполнителей и других ингредиентов, вводимых в каучуки, резины, пластические массы;
- 6) на основании термомеханической кривой можно сделать вывод о возможности использования полимера в тех или иных температурных и динамических условиях, а также об условиях его переработки.

## Лабораторная работа № 1

### ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

**Цель работы:** получение термомеханических кривых полимеров; определение температур переходов из одного физического состояния в другое.

**Реактивы и образцы:** полиэтилен, полипропилен, каучуки, поливинилбутираль, поливинилхлорид, регенерат, полистирол, полиметилметакрилат, поликапрамид и другие полимеры.

**Приборы:** прибор для измерения деформации при сжатии, лабораторный автотрансформатор, вентилятор, микрометр.

#### Выполнение работы

Для испытаний готовят образцы полимера цилиндрической формы диаметром 8-10 мм и высотой около 10 мм при помощи специального сверла.

При изучении пленочных материалов меньшей толщины для работы используют пакет пластинок диаметром 8-10 мм и высотой около 10 мм. Перед измерениями высоту пакета измеряют микрометром с точностью  $\pm 0,1$  мм. Для снятия термомеханических кривых используют прибор для измерения деформаций при сжатии при постоянной нагрузке, изображенный на рис. 8.

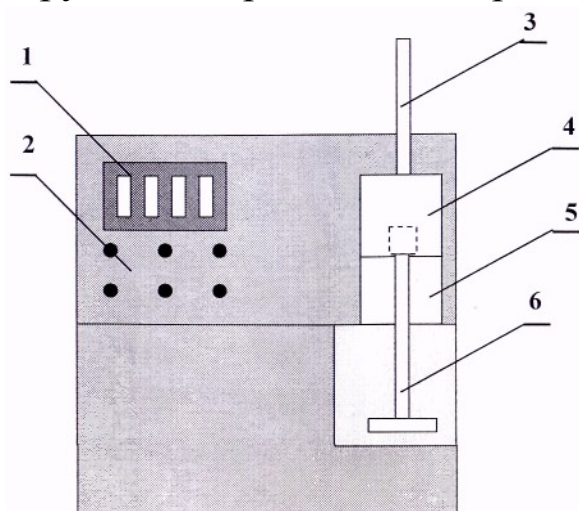


Рис. 8. Прибор для измерения деформации при сжатии:

- 1 – дисплей для отсчета показаний;
- 2 – кнопки управления;
- 3 – термометр;
- 4 – нагревательное устройство;
- 5 – измерительная ячейка;
- 6 – штук для подвешивания грузов

Для проведения испытаний прибор включают в сеть, образец помещают в измерительную ячейку **5** под верхнюю консоль штока **6**. Затем на основании штока **6** устанавливают грузы с общей массой, указываемой преподавателем, закрывают крышкой прибора, на верх измерительной ячейки **5** помещают нагревательное устройство **4** с термометром **3**.

Шнур нагревательного устройства подключают к выходным клеммам автотрансформатора и устанавливают напряжение по указанию преподавателя.

После этого последовательно включают кнопки «Сброс показаний» и «Нагрузка» и начинают отсчет показаний прибора по мере увеличения температуры, заносая их в таблицу. Измерения проводят вплоть до температур, которые указывает преподаватель.

**Форма записи результатов:**

Образец полимера:	
Масса груза:	
Температура, °С	Деформация, мм

На основании данных таблицы строят график зависимости относительной деформации от температуры. Относительную деформацию рассчитывают по формуле

$$\varepsilon_{\text{отн}} = \frac{\Delta l}{l_0} 100\%,$$

где  $\Delta l$  – деформация, мм;

$l_0$  – начальная высота образца, мм.

**Задание:**

1. Проанализировать характер полученной термомеханической кривой, определить параметры переходов из одного фазового или физического состояния в другое.
2. По методу групповых вкладов рассчитать температуру стеклования исследуемого полимера, провести сравнение рассчитанного и экспериментально полученного значения температуры стеклования.



## Лабораторная работа № 2

### ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА И ЕГО СОДЕРЖАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ТЕКУЧЕСТИ И ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

#### Краткое теоретическое введение

Пластификация является одним из способов физической модификации полимеров, заключающемся во введении жидких или твердых веществ (пластификаторов) с целью повышения эластичности, пластической деформации, морозостойкости, ударной прочности, снижения вязкости для улучшения перерабатываемости полимерных материалов. При пластификации уменьшается межмолекулярное взаимодействие, увеличивается молекулярная подвижность в полимере в результате образования новых связей полимер-пластификатор благодаря присутствию пластификаторов. При пластификации снижается вязкость полимеров, также уменьшается температура текучести, благодаря этому можно перерабатывать в изделия традиционными методами жесткоцепные полимеры.

Процесс пластификации и его эффективность зависит от химического строения, структуры и физического состояния полимера и пластификатора, совместимости полимера с пластификатором, от количества пластификатора. В качестве критериев эффективности пластификации широко используются снижение температуры стеклования  $\Delta T_c$  и температуры текучести  $T_t$  полимера, его динамического модуля упругости и вязкости. Снижение  $T_c$  полимеров позволяет расширить температурную область высокоэластического состояния полимеров и повысить их морозостойкость.

Уменьшение вязкости и  $T_t$  полимерных расплавов улучшает перерабатываемость материалов. О влиянии пластификаторов на температуры стеклования и температуры текучести полимеров можно судить по термомеханическим кривым, приведенным на рис. 9.

С увеличением содержания пластификатора температура стеклования полимера  $T_c$  снижается, и материал сохраняет эластичность при более низких температурах. Введение пластификатора приводит к снижению температуры текучести  $T_t$ , и пластифицированная система способна течь при более низких температурах.

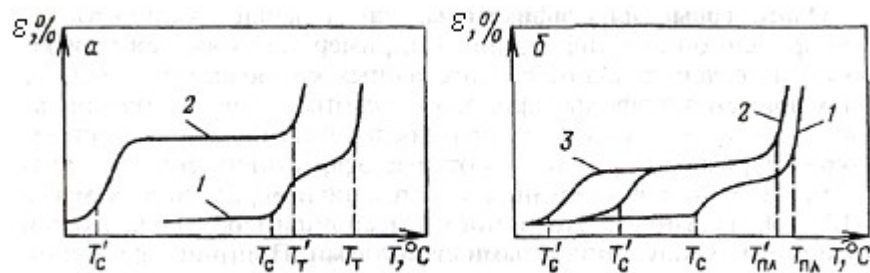


Рис. 9. Термомеханические кривые для непластифицированного (1) и пластифицированного (2, 3) полимеров: а – аморфный полимер; б – кристаллизующийся полимер со степенью кристалличности  $\alpha_1$  (2) и  $\alpha_2$  (3) при условии  $\alpha_1 > \alpha_2$

При увеличении содержания пластификатора температуры стеклования и текучести полимера изменяются неодинаково, поэтому разность  $\Delta T = T_T - T_c$ , то есть область высокоэластического состояния полимера с увеличением концентрации пластификатора сначала растет (до 20-30 % мас.), а затем начинает уменьшаться. Чем больше понижение  $T_c$  и  $T_T$ , тем выше эффективность пластифицирующего действия пластификатора. Величина снижения  $T_c$  зависит от полярности полимера. Для неполярных полимеров температура стеклования лежит в области низких температур и введением пластификаторов удастся ее снизить всего на 10-20 °С. С усилением межмолекулярного взаимодействия в полимере эффективность пластификаторов возрастает. Температура стеклования полярных полимеров в присутствии пластификатора снижается на 100-120 °С.

$T_c$  кристаллических полимеров при пластификации уменьшается вследствие пластификации только аморфных областей, а температура плавления  $T_{пл}$  кристаллитов снижается незначительно. Температурный интервал между  $T_c$  и  $T_{пл}$  расширяется с возрастанием содержания пластификатора.

**Цель работы:** получение термомеханических кривых полимера и определение температур стеклования и текучести поливинилхлорида при различных содержаниях пластификаторов. Оценка эффективности пластифицирующего действия пластификаторов.

**Оборудование, материалы и реактивы для выполнения работы:** установка для снятия ТМК; вырубной нож; вентилятор; пленка

поливинилхлорида (ПВХ) непластифицированного; пленки ПВХ, пластифицированного 5, 10 и 20 мас. ч. диоктилфталата (ДОФ) на 100 мас. ч. ПВХ; пленки ПВХ, пластифицированного 5, 10 и 20 мас. ч. дибутилфталата (ДБФ) на 100 мас. ч. поливинилхлорида.

**Порядок работы:** 1) снятие термомеханических кривых полимеров; 2) определение температур физических переходов по полученным ТМК.

В данной работе могут быть 4 варианта выполнения.

### **Методика работы**

#### **Вариант 1**

Из пленки полимера с помощью вырубного ножа вырезают образцы или выстригают ножницами для последующих испытаний. Измеряют толщину образцов с помощью микрометра. Снимают ТМК образцов непластифицированного ПВХ и ПВХ, пластифицированного различными количествами диоктилфталата по методике, описанной в работе 1 (с. 23-24). По ТМК определяют  $T_c$  и  $T_T$ . Полученные значения  $T_c$  и  $T_T$  вносят в таблицу.

#### **Форма записи результатов:**

Образец	Содержание ДОФ масс.ч. на 100 мас. ч. ПВХ	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_T, ^\circ\text{C}$
ПВХ непласт.	0		
ПВХ пласт.	5		
-«-	10		
-«-	20		

#### **Вариант 2**

Снимают ТМК образцов непластифицированного ПВХ и пластифицированного 5, 10 и 20 мас. ч. ДБФ на 100 мас. ч. ПВХ по методике, описанной в работе 1 (с. 23-24). По ТМК определяют  $T_c$  и  $T_T$ , полученные значения вносят в таблицу (см. форму записи результатов).

### ***Вариант 3***

Снимают ТМК образцов непластифицированного ПВХ и ПВХ, пластифицированного 20 мас. ч. ДОФ (образец 1) и 20 мас. ч. ДБФ (образец 2). По ТМК определяют  $T_c$ ,  $T_t$ , полученные значения вносят в таблицу. Сравнивают влияние химического строения пластификатора на эффективность пластифицирования.

#### ***Задание:***

Сравнить полученные термомеханические кривые непластифицированного и пластифицированного поливинилхлорида, представив полученные ТМК на рисунке. Объяснить влияние природы пластификатора и его содержания на температуры физических переходов полимера.

### ***Вариант 4***

Снимают ТМК четырех пленок: 1) непластифицированного ПВХ, 2) ПВХ, пластифицированного 20 мас. ч. диоктилфталата, 3) ПВХ, пластифицированного 20 мас. ч. диоктилсебацината (ДОС), 4) ПВХ, пластифицированного смесью двух вышеуказанных пластификаторов: 10 мас. ч. ДОФ и 10 мас. ч. ДОС. По термомеханическим кривым определяют температуры стеклования и температуры текучести. Сравнить влияние первичного, вторичного пластификаторов на эффективность пластифицирования.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В каких агрегатных, фазовых и физических состояниях могут находиться полимеры?
2. Какое различие между аморфным и кристаллическим фазовыми состояниями полимеров?
3. Какие три типа деформаций соответствуют различным физическим состояниям полимеров?
4. Дайте характеристику стеклообразного состояния полимеров.
5. Дайте определение температуры стеклования полимера, поясните ее зависимость от полярности и гибкости макромолекул.
6. От каких факторов зависит численное значение температуры стеклования?
7. Поясните, как влияет химическое строение полимера на температуру стеклования?
8. Зависит ли температура стеклования от молекулярной массы полимера?
9. Зависит ли температура стеклования полимера от его гибкости?
10. Будет ли оказывать влияние на температуру стеклования наличие редких сшивок между цепями полимера?
11. Особенности высокоэластического состояния полимеров, поясните, почему для полимеров возможно высокоэластическое состояние?
12. Особенности вязкотекучего состояния полимеров.
13. Возможно ли вязкотекучее состояние полимера при наличии в нем большого числа сшивок?
14. Какое влияние на температуру текучести будет оказывать наличие в полимере низкомолекулярных соединений?
15. Зависит ли температура текучести от молекулярной массы полимера?
16. Методы определения температуры стеклования.
17. В чем сущность термомеханического метода исследования полимеров?

18. Можно ли с помощью термомеханического метода контролировать степень структурирования полимеров?
19. Какие вещества используют в качестве пластификаторов?
20. Требования, предъявляемые к пластификаторам.
21. Первичные и вторичные пластификаторы.
22. Какое различие между первичными и вторичными пластификаторами?
23. Почему при получении полимерных материалов часто применяют одновременно несколько пластификаторов?
24. Физико-химическая сущность процесса пластификации.
25. Основные критерии оценки эффективности пластификаторов.
26. Будет ли оказывать влияние на температурный режим переработки изменение содержания пластификатора в полимере?
27. Как изменяются температура стеклования и температура текучести с увеличением концентрации пластификаторов для полимеров различной полярности?
28. Почему для расчета температуры стеклования можно применять принцип аддитивности?
29. Для расчета каких характеристик свойств полимеров можно применять метод групповых вкладов?
30. Сформулируйте основные принципы, на которых основан расчет температуры стеклования полимеров по методу групповых вкладов.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

Температура стеклования представителей различных рядов полимеров (экспериментальные значения) /2-5/

<i>Полимер</i>	<i>Структурная формула</i>	<i>T<sub>g</sub>, K</i>	<i>T<sub>g</sub>, °C</i>
1	2	3	4
Полидиметилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	153	-120
Политетрафторэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	161	-112
Каучук натуральный (1,4-цис-полиизопрен)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	203	-70
Полихлоропреновый каучук	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	233	-40
Полибутадиен	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	233	-40
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	199	-74
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	153 228	-120 -45
Полипропилен	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	253 255	-20 -18
Поливинилиденхлорид	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	256 290	-17 +17
Поливинилацетат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	301	28
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	283	10

## Окончание таблицы

1	2	3	4
Полиэтилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{COOC}_2\text{H}_5  \end{array}  $	323 338	50 65
Полиметилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{COOCH}_3  \end{array}  $	353 378	80 105
Поликапрамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	330 313	57 40
Полистирол	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $	353 373	80 100
Поливиниловый спирт	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{OH}  \end{array}  $	358	85
Поливинилхлорид	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $	353 355	80 82
Полиакрилонитрил	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{CN}  \end{array}  $	373 418	100 145
		Выше температуры разложения	
Триацетат целлюлозы	$  \begin{array}{c}  -\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}-\text{CH}_3)_3- \\     \\  \text{O}  \end{array}  $	Выше температуры разложения	
Полиамид 6,6	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	330	57
Полиоксиметилен	$-\text{CH}_2\text{O}-$	191	-82
Полиоксиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	206	-67
Полиоксипропилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	201	-72



## Приложение 2

### Температуры плавления некоторых полимеров (экспериментальные значения) /2-5/

<i>Полимер</i>	<i>T<sub>пл</sub>, K</i>	<i>T<sub>пл</sub>, °C</i>
Полиэтилен	411	138
Поливинилхлорид	485	212
Политетрафторэтилен	600	327
Полипропилен	449	176
Изотактический полистирол	513	240
Полиамид 6,6	538	265
Полиформальдегид	454	181
1,4-цис-полиизопрен (натуральный каучук)	301	28
1,4-транс-полиизопрен (гуттаперча)	347	74
Изотактический полиметилметакрилат	433	160
Полиэтилентерефталат	538-557	265-284
Поликапрамид	487-506	214-233
Полиоксиметилен	455	182
Полиоксиэтилен	339	66
Полиоксипропилен	348	75
Полиэтиленсебацнат	349	76
Поливинилфторид	470	197
Политетрафторэтилен	600	327
Политетраметиленизофталат	425	152

Температурные характеристики и ориентировочные технологические параметры литья под давлением термопластов /6/

<i>Термопласт</i>	<i>Температурные характеристики полимеров, °С</i>				<i>Температура расплава, °С</i>
	$T_c$	$T_{пл}$	$T_{кр, max}$	$T_{дестр.}$	
Полистирол блочный	100	–	–	290	190-260
Ударопрочный полистирол	90	–	–	280	180-260
Полиметилметакрилат	105	–	–	270	190-250
Полиэтилен низкой плотности	-70	105	95	300	180-240
Полиэтилен высокой плотности	-70	125	120	300	200-280
Полипропилен	-15	160	140	280	200-300
Полиамид 6	45	220	165	300	230-290
Полиамид 6,6	50	255	180	315	265-285
Полиэтилентерефталат	70	255	205	320	270-280
Полиформальдегид	-60	170	150	230	185-215
Поликарбонаты	150	–	–	350	280-320
Поливинилхлорид жесткий	87	–	–	180	200-205
Поливинилхлорид пластифици.	-10-60	–	–	–	150-220

$T_{кр, max}$  – температура максимальной скорости кристаллизации;  
 $T_{дестр.}$  – температура деструкции.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров.- М.: Химия, 1976.- С. 304.
2. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное моделирование полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень.- М.: Научный мир, 1999.- С. 544.
3. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения.- М.: Высш. школа, 1992.- 512 с.
4. Химия и физика высокомолекулярных соединений: Учеб. пособие/ Н.И. Дувакина, В.М. Чуднова, К.В. Белгородская, Э.С. Шульгина.- Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1984.- 284 с.
5. Энциклопедия полимеров.- М.: Советская энциклопедия, Т. 1, 1972.- 1224 с; Т. 2, 1974.- 1032 с; Т. 3, 1977.- 1152 с.
6. Основы технологии переработки пластмасс/ С.В. Власов, Э.Л. Калинин, Л.Б. Кандырин и др.- М.: Химия, 1995.- 528 с.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения.- Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского; М.: Издательский центр «Академия», 2003.- 368 с.

Составители:

*Анна Павловна Белокурова*

*Владимир Александрович Бурмистров*

*Татьяна Арсеньевна Агеева*

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ МЕТОД  
ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

*Методические указания к лабораторному практикуму  
по химии и физике полимеров*

Редактор Г.В. Куликова

Подписано в печать 21.02.2006. Формат 60x84 1/16.

Бумага газетная. Усл.п.л. 2,09. Уч.изд.л. 2,32.

Тираж \_\_\_\_\_ экз. Заказ \_\_\_\_\_

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет  
Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов

ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7