

Термомеханический анализ полимеров

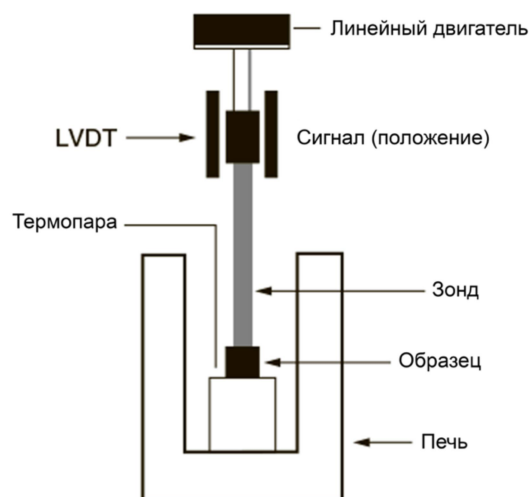
Введение

Термомеханический анализ (ТМА) используется для измерения линейных размеров или объема образца в зависимости от температуры. Этот метод также называется термодилатометрией (ТД), если размеры образца измеряются при незначительной нагрузке. Эксперименты по ТМА обычно проводят при статической нагрузке, измеряя с помощью различных датчиков размеры образца при сжатии, растяжении или изгибе. Наиболее важные измерения ТМА включают определение коэффициента линейного теплового расширения (КТР) и температуры стеклования, T_g . Другие измерения можно сделать, применив специальные режимы исследований. К ним относятся релаксация напряжений, ползучесть, механические характеристики пленок и волокон, сопротивление изгибу, термическая стабильность размеров (обратимая и необратимая), оценка адгезивных свойств пленок.

Принцип работы приборов ТМА

Почти все приборы ТМА имеют аналогичные компоненты: платформу для размещения образца, окруженную печью (для контролируемого нагрева и охлаждения), зонд-датчик (один конец которого касается образца, а другой конец подсоединен к позиционному трансформатору) и чувствительный трансформатор, используемый для измерения смещения зонда [в данном случае линейный дифференциальный трансформатор напряжения (ЛДТН)]. В процессе исследования материал нагревается с постоянной скоростью или выдерживается при постоянной температуре, вследствие чего происходит изменение размеров образца. Зонд находится в непосредственном контакте с образцом и направление его движения определяет знак выходного напряжения, поэтому измерения расширения и сжатия фиксируются с различным знаком. Поскольку изменения размеров регистрируются с высокой точностью (до 0,01 мкм), камера с ЛДТН приборе ТМА термически изолирована и термостатируется в процессе выполнения измерений.

Температура измеряется термопарой, расположенной в непосредственной близости от образца. Платформа для образца и зонд изготовлены из такого материала, как кварц, который имеет низкий коэффициент теплового расширения, а также низкую теплопроводность, что позволяет изолировать ЛДТН от изменений температуры в печи.



Принципиальная схема типичного прибора ТМА

Физические величины полимеров, измеряемые с помощью ТМА

Некоторые важные физические величины, которые можно измерить для полимерных материалов с помощью ТМА, перечислены ниже:

Ползучесть - для вязкоупругого полимерных материалов, когда напряжение в образце остается постоянным, деформация со временем увеличивается. Это явление называется ползучестью. Ползучесть количественно можно охарактеризовать податливостью ($J(t) = \varepsilon(t) / \sigma$).

Релаксация напряжения - когда деформация образца остается постоянной, а напряжение со временем уменьшается – релаксирует, постепенно приближаясь к равновесному значению. В случае не сшитых полимеров напряжение падает до нуля. Релаксация напряжений характеризуется модулем релаксации напряжений ($E(t) = \sigma(t) / \varepsilon$).

Коэффициент линейного теплового расширения (КТР) - это наклон относительного изменения длины ($\Delta L / L_0$) по отношению к температуре [$КТР = \alpha = (1 / L_0) (\Delta L / \Delta T)$ (1/К или $10^{-6}/K$)].

Температура стеклования (T_g) - точка пересечения кривых термического расширения областей стеклообразного и высокоэластического состояния полимеров (К).

Модуль Юнга - наклон в начальной упругой области зависимости напряжения от деформации [$E = \sigma / \varepsilon$ (Па)]; также называется модулем упругости.

Модуль сдвига - отношение напряжения сдвига к деформации сдвига (Па).

Температура размягчения - температура, при которой зонд проникает на определенную глубину в материал.

Время гелеобразования - время, за которое термореактивный материал достигает точки гелеобразования, когда полимер превращается из вязкоупругой жидкости в сшитую резину.

Степень набухания - увеличение размеров образца, находящегося в окружении жидкости, способной вызывать набухание полимера.

В зависимости от температуры полимеры могут находиться в различных физических состояниях. Температура и особенности перехода из одного состояния в другое зависит от химической природы полимера и его структуры.

Количественные графические зависимости в координатах «деформация - температура» называются термомеханическими кривыми (ТМК), а метод их получения – термомеханическим анализом.

При изменении температуры некоторые полимеры могут кристаллизоваться, другие остаются при всех температурах аморфными. В зависимости от температуры аморфные полимеры (или аморфная фаза) могут находиться в различных физических (релаксационных) состояниях: стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем. С каждым из физических состояний связан определенный комплекс свойств, и каждому состоянию отвечает своя область технического и технологического применения. Переход из одного состояния в другое происходит в некотором интервале температур. Средние температуры, при которых наблюдается изменение физического состояния, называются температурами перехода. Температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое (и обратно) называется температурой стеклования (T_g), а температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее (и обратно) называется температурой текучести (T_f).

Важнейшим релаксационным переходом в полимерах является температура стеклования T_g , обусловленная замораживанием подвижности независимых кинетических элементов основной цепи макромолекул – сегментов. Температура стеклования разделяет стеклообразное и эластическое состояния аморфного полимера. При охлаждении полимера ниже T_g происходит фиксирование неравновесной (псевдоравновесной, или метастабильной) упаковки макромолекул – застекловывание полимера. При этом подвижность сегментов макромолекул существенно ограничивается, и полимер переходит в стеклообразное состояние.

Если нагревать застеклованный полимер, то образец начнёт размягчаться и переходит в высокоэластическое состояние. Это состояние характеризуется высокой подвижностью сегментов, при котором макромолекулы стремятся

принять самые разнообразные конформации. Под действием нагрузки макромолекулы могут менять свою форму – из скрученных становиться более вытянутыми. Возможность такого обратимого изменения формы обеспечивает высокую эластичность полимера. После снятия нагрузки тепловое движение возвращает макромолекулу из распрямленного состояния в прежнюю равновесную форму, обеспечивая обратимый характер деформации.

При дальнейшем повышении температуры полимер переходит в вязкотекучее состояние. В этом состоянии он способен необратимо течь под воздействием сравнительно небольших внешних усилий. Процесс вязкого течения сопровождается распутыванием макромолекулярных клубков, выпрямлением цепей и их ориентацией в направлении приложения силы. Этот прием используется для получения ориентированных высокопрочных волокон и пленок.

Деформацию определяют термомеханическим методом, состоящим в измерении зависимости деформации полимера от температуры. При постоянной нагрузке эту зависимость называют термомеханической кривой. На рис. 3.5 приведены три типа характерных термомеханических кривых. Они получены при нагревании с постоянной скоростью нагруженного образца полимера. Действующая нагрузка должна быть малой по величине, чтобы механические воздействия на полимер не приводили к изменению его структуры. Обычно термомеханические кривые получают при деформации одноосного сжатия, растяжения или сдвига.

В общем случае деформация полимеров состоит из трех составляющих, которые дают различный вклад при низких и высоких температурах.

При низких температурах полимеры деформируются так же, как и низкомолекулярные твердые упругие тела. Если линейный полимер не кристаллизуется, то характер деформационного поведения зависит от того, в каком одном из трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом или вязкотекучем, находится материал. Каждому состоянию соответствует свой тип деформации.

В стеклообразном состоянии (при малых нагрузках) наблюдается только упругая деформация с высоким модулем упругости $E_{упр}$ (2—50 ГПа). Упругая деформация в этом состоянии обусловлена изменением средних межатомных

и межмолекулярных расстояний в полимере, а также с деформацией валентных углов макромолекул.

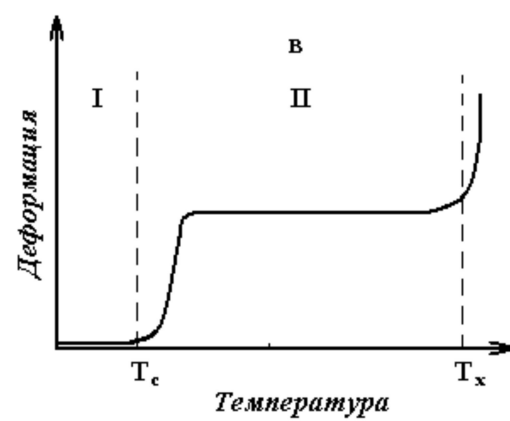
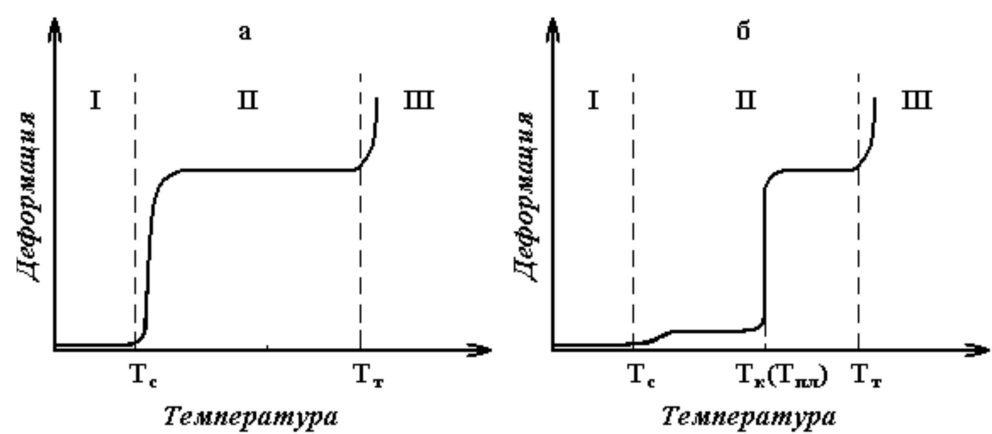
Выше температуры стеклования к этой деформации добавляется обратимая высокоэластическая составляющая, которая превосходит упругую составляющую в тысячи раз и характеризуется модулем высокоэластичности $E_{вэл} = 0,1-1$ МПа.

Выше температуры текучести, в вязкотекучем состоянии, деформация становится необратимой и под действием постоянной нагрузки развивается ползучесть – вязкое течение материала примерно с постоянной скоростью вплоть до разрушения образца.

Если линейный полимер находится в частично кристаллическом состоянии, то ниже температуры плавления $T_{пл}$ – температуры кристаллизации $T_{кр}$ он находится в твердом состоянии, но может различаться жесткостью ниже и выше температуры стеклования T_c . Это связано с тем, что аморфная часть полимера также может находиться в разных физических (релаксационных) состояниях. В тех случаях, когда полимер слабо закристаллизован, то выше T_c он деформируется практически как некристаллический полимер.

При температуре выше $T_{пл}$ кристаллическая фаза полимера плавится, и механическое поведение материала будет определяться только физическим состоянием аморфной фазы: может реализовываться переход как в высокоэластическое, так и в вязкотекучее состояние.

Типичные термомеханические кривые для линейных аморфных (а), кристаллизующихся (б) и сшитых (в) полимеров приведены на рисунке ниже. I – стеклообразное состояние; II – высокоэластическое; III – вязкотекучее состояние; T_c – температура стеклования; $T_{кр}$ – кристаллизации; $T_{пл}$ – плавления; T_t – температура начала вязкого течения; T_x – температура начала химического разложения.



Цель работы: *Получение термомеханических кривых полимеров и определение температур физических и фазовых переходов полимеров.*

Оборудование и материалы *Прибор METTLER TMA SDTA+; термостат, ноутбук, микрометр, ножницы, пинцет, алюминиевая фольга, пленки полимеров (ПЭТФ, ПВХ, ПА-6, ПЭ, ПП),*

Методика работы

В связи с тем, что прибор ТМА является прецизионным и сложным в управлении оборудованием, данная работа выполняется под полным контролем преподавателя!

1. Включить прибор ТМА, термостат и запустить управляющую программу с ноутбука.
2. Из полученной пленки полимера (ПЭТФ) вырезать два образца. Первый с размерами примерно 2*2 мм, будет использоваться для анализа на приборе в исходном состоянии (полностью аморфный полимер). Второй образец с размерами 2*2 см помещается в термошкаф с температурой 110 °С на 30 минут.
3. Поместить 1-й образец на столик ТМА анализатора и запустить программу испытаний PROGRAMM-PET.
4. По истечении 30 минут и охлаждения 2-го образца полимера вырезать из него фрагмент с размерами 2*2 мм и провести испытания аналогичным образом.
5. Проанализировать полученные термомеханические кривые и определить температуры физических и фазовых переходов.
6. Построить термомеханические кривые для 2-х образцов.

Ответить на вопросы:

1. Какие температуры могут быть определены с помощью метода ТМА?
2. Почему в частично кристаллическом образце сложно определить T_c с помощью метода ТМА?