Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств»

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Методические указания к лабораторным занятиям
по дисциплине Б.1.3.5.1 «Методы исследования структуры и свойств полимеров»
для студентов направлений

18.03.01 «Химическая технология»

очной, заочной формы обучения

Энгельс 2026

Цель работы: определение массы межузловых участков флуктуационной сетки аморфной фазы химических волокон.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Под действием внешних сил все тела деформируются. Характер и величина образующейся деформации зависят от свойств самого материала, его структуры величины и вида действующего напряжения, скорости приложения и длительности действия нагрузки, температуры и влажности окружающей среды.

Особенностью деформационного поведения стеклообразных полимеров является способность к развитию больших обратимых деформаций при температурах, лежащих ниже температурного интервала, перехода в стеклообразное состояние [1].

Основной способ исследования деформационного поведения полимеров - построение диаграмм растяжения в координатах напряжение σ - деформация ε. В большинстве случаев диаграммы растяжения аморфных стеклообразных полимеров имеют вид, представленный на рис.1. Начальный участок *Oa* кривой растяжения отвечает развитию упругих деформаций и является в основном линейным, если температура, при которой проводится испытание, ниже температуры стеклования T_c полимера. Вблизи T_c отклонение от прямой становится ощутимый, так как высокоэластическая деформация добавляется к упругой и начинает оказывать заметное влияние. На участке *ab* характер кривой растяжения нарушается, наклон кривой начинает заметно уменьшаться. В это время напряжения в образце становятся соизмеримыми с величиной межмолекулярных сил; начинается взаимное перемещение сегментов макромолекул и изменение их конформаций, а скорость развития деформации приближается к скорости нагружения, задаваемой прибором. В момент, когда эти скорости сравняются, на образце наблюдается образование шейки - участка с более узким поперечным сечением. После образования шейки напряжение в образце уменьшается до определённого предела (в одних случаях напряжение падает очень резко, в других - плавно и на небольшую величину), и в дальнейшем почти перестает изменяться. Деформация же после образования шейки возрастает значительно, иногда на сотни процентов. После снятая нагрузки деформации, развившиеся на этой стадий, не исчезают но при повышении температуры выше температуры стеклования T_c происходит восстановление образцов исходных размеров и формы (если в результате деформирования не развились процессы течения). Такие большие обратимые деформации полимерных стекол имеют высокоэластический характер. Кажущаяся их обратимость вызвана тем, что время релаксации τ в стеклообразном состоянии очень велико, так как энергии теплового движения макромолекул в стеклообразном состоянии недостаточно для их перегруппировки (как известно, время релаксации определяется температурой и энергией, не-

обходимой для перегруппировки молекул – энергией активации ΔE).

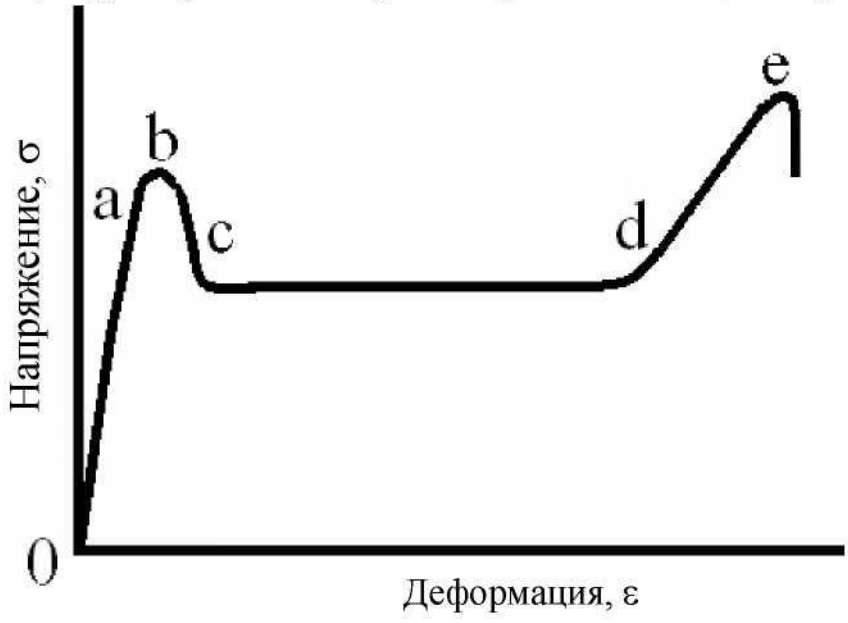

Рис.1 Диаграмма растяжения полимеров (схема)

Однако величина приложенной нагрузки также влияет на энергию активации, понижая ее [2]:

$$\tau = \tau_0 \exp = \left(\frac{\Delta E - \alpha\sigma}{RT} \right), , \qquad (1)$$

где α - постоянная;

σ - напряжение;

T – температура, К;

τ_0 – период колебаний атомов, 10^{-12} - 10^{-13};

R – универсальная газовая постоянная.

Проявление больших обратимых деформаций, развивающихся в стеклообразных полимерах под влиянием значительных напряжений, получило название *явления вынужденной эластичности*. Обратимость вынужденной эластической деформации проявляется лишь выше температуры стеклования T_c полимера.

Величина максимума на кривой растяжения характеризует условную величину – *предел вынужденной эластичности* $\sigma_{ВЭ}$. Значение предела вынужденной эластичности повышается с увеличением скорости деформации. По мере понижения температуры, величина $\sigma_{ВЭ}$ также возрастает, так как для перегруппировок полимерных целей требуются всё большие напряжения. При некоторой температуре ветчина $\sigma_{ВЭ}$ достигает значения предела прочности данного полимера и происходит хрупкое разрушение. Температура, при которой полимер начинает разрушаться без проявления вынужденной эластичности, называется *температурой хрупкости* $T_{КР}$. В процессе вынужденной эластической дефор-

мации макромолекулы полимера ориентируются в направлении действия силы. Установлено [1,2], что полимерный материал, ориентированный таким способом, обладает более высоким значением предела вынужденной эластичности, чем изотропный материал. Это явление названо *ориентационным упрочнением*, а способ его осуществления - *холодной вытяжкой*. Различным материалам, обладающим неодинаковой способностью к ориентационному упрочнению, соответствуют различные по форме кривые растяжения. Если на кривой растяжения имеется максимум, величина $\sigma_{ВЭ}$ мало изменяется (рис.2, кривые 1-3). Для ощутимого упрочнения требуются значительные удлинения. Если же на кривой растяжения максимум отсутствует (жесткоцепные полимеры), характер зависимости $\sigma_{ВЭ}$ от удлинения резко меняется. (рис. 2, кривые 4 и 5).

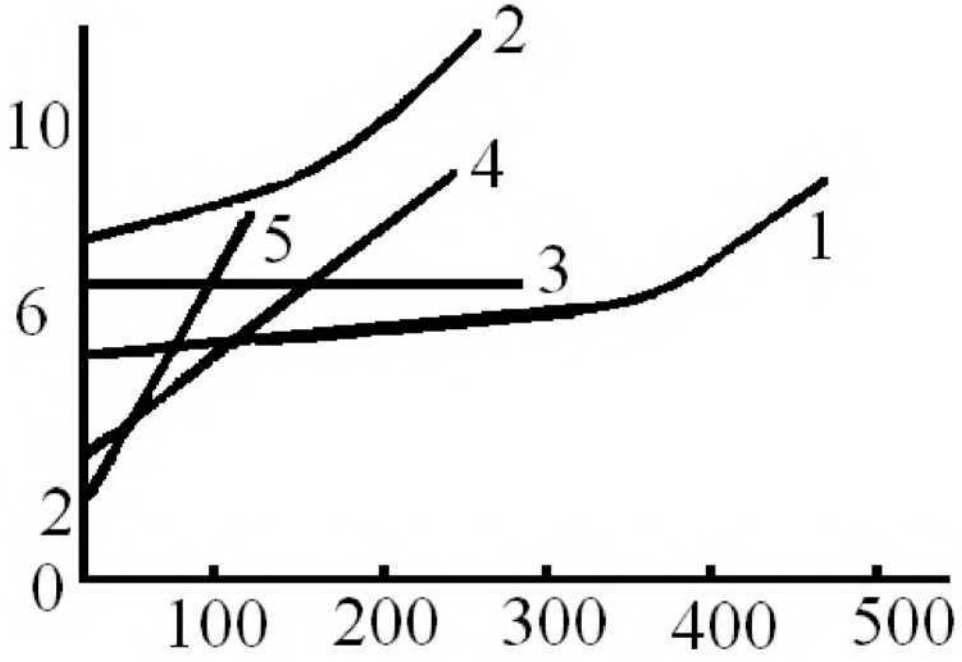

Рис.2. Зависимость $\sigma_{ВЭ}$ от величины предварительной вытяжки:
1 - натуральный каучук; 2 – СКН-40; 3 – полиметилметакрилат;
4 – целлулоид; 5 - целлофан

Ориентированный полимер обладает высокой прочностью и устойчивостью к проявлению необратимых пластических деформаций в направлении ориентации в сочетании с достаточной деформируемостью (в особенности стойкостью к ударным нагрузкам), что характерно только для высокополимерных материалов.

Это свойство полимерных материалов широко используется в производстве химических волокон и плёнок для увеличения их прочности. В технологии химических волокон обязательной является вытяжка волокна, осуществляемая как в процессе формования - так называемая фильерная вытяжка, так и вытяжка готового волокна [3].

Для химических волокон, как и вообще для любого полимерного матери-

ала, характерно наличие трёх видов деформаций. Общая деформация текстильных волокон и нитей складывается из трёх частей: обратимой упругой $\varepsilon_у$, обратимой высокоэластической $\varepsilon_э$ и необратимой пластической $\varepsilon_п$. Все три вида деформации могут проявляться совместно. Величина каждого вида деформации и их соотношение зависят в конечном итоге от соотношения скоростей деформации релаксационных процессов, протекающих в волокне, то есть от условий деформирования, с одной стороны, и от свойств материала, с другой стороны.

Способность химических волокон к значительным деформациям, большая часть из которых обратима, представляет собой одно ив важнейших их свойств. Оно позволяет создать более равномерное распределение внешних нагрузок на материал и тем самым повысить его суммарную прочность.

Высокая деформируемость химических волокон обусловлена их строением. Большинство химических волокон наряду о аморфными содержат кристаллические области. Но именно наличие аморфных областей способствует высокой деформируемости химических волокон.

Существует несколько точек зрения на структуру волокон. В настоящее время многие свойства волокон объясняют, исходя из представлений о той, что волокна состоят из длинных несовершенных кристаллических образовании - фибрилл [4]. Макромолекулы могут ответвляться от кристаллических образований, переходить в аморфную часть, а затем вновь возвращаться в фибриллы (рис.3). Если принять, что структура волокон соответствует такой схеме, то деформация растяжения волокон может осуществляться: за счет растяжения фибрилл и менее упорядоченных частей волокна; путём раскручивания спиралеподобных фибрилл, аморфной части и имеющихся пустот; за счёт сдвигов в аморфных участках волокна [4]. Однако наибольший вклад в деформацию растяжения вносит распрямление макромолекул в аморфных областях волокна.

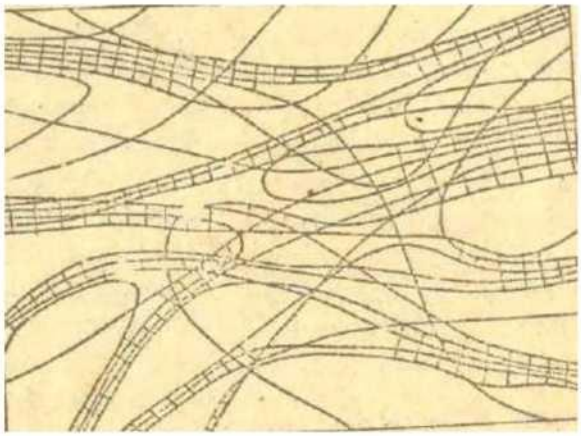

Рис.3. Структура волокон по Херлу [4]

Деформационные свойства волокон во многом зависят от температуры эксплуатации. На рис. 4 представлены диаграммы растяжения для волокон при различных температурах. Если для температуры, лежащей ниже температуры х-

рупкости T_{XP}, типична прямая пропорциональность деформации напряжению (кривая I), а удлинение при разрыве очень мало, то при температурах, лежащих в области между T_{XP} и T_C, зависимость деформация от. напряжения приобретает сложный характер. Начальный участок кривой 2 отражает деформацию упругого характера, но с увеличением σ начинает проявляться вынужденная эластичность, в результате чего деформация развивается быстрее, чем растёт напряжение. Наконец, достигается такое положение, при котором скорость релаксационной перестройки (скорость вынужденно-эластической деформации) становится равной скорости деформирования нити и рост напряжения прекращается. В этой области не нити возникает шейка. Когда весь материал перейдёт в шейку, начинается новый подъём напряжения, обусловленный деформацией валентных углов и межатомных расстояний в молекулах. В случае волокон из жёсткоцепных полимеров образования шейки не происходит и диаграмма деформации волокна передается кривой 3.

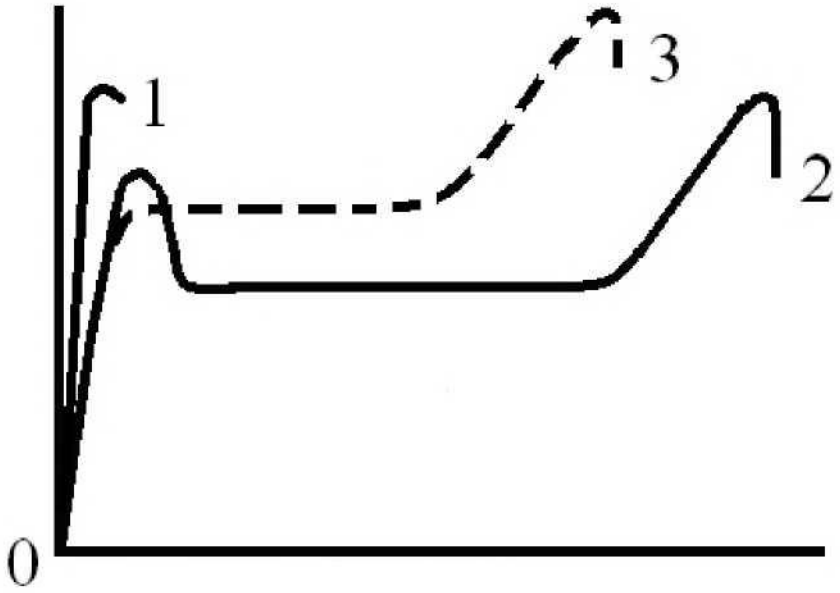

Рис.4. Диаграмма растяжения волокон при различных температурах:
1 – ниже T_{XP}; 2 – выше T_{XP};
3 – волокно из жесткоцепного полимера выше T_{XP}

Деформируемость любых материалов оценивается модулем. Модуль – мера жесткости материала, характеризующая сопротивление развитию упругих (обратимых) деформаций. Он определяется как отношение действующего напряжения к образующейся деформации:

$$E = \frac{\sigma}{\Delta l / l} = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \qquad (2)$$

где σ - действующее напряжение, Н/м^2;

l – исходный размер образца, м;

Δl – абсолютная деформация волокна, м;

ε - относительная деформация волокна.

Для полимерных материалов вследствие доминирующей роли релаксационных процессов в проявлении комплекса их механических свойств модуль зависит от режима деформирования (продолжительность, скорость, частота и т.п.), температуры, а также от особенностей строения полимерного материала и его термической предыстории.

При оценке деформационных свойств химических волокон пользуются значениями модуля, определяемого в равновесных условиях, то есть при статических режимах после полного завершения процессов механической релаксация. Для стеклообразных полимеров значение модуля упругости порядка $3*10^9$Н/м^2. Для материалов, находящихся в высокоэластическом состоянии, определяют так называемый равновесный модуль высокоэластичности E_∞. Его величина при малых деформациях составляет обычно 0,1 - 1 мН/м^2, меняясь в зависимости от химической природы полимера (полярности, наличия боковых заместителей и т.д.), густоты сетки, содержания пластификаторов и др. По величине равновесного модуля можно судить о процессах деструкции и структурирования в полимерах, прочности поперечных связей и влияния их концентрация на прочность полимеров.

Интересен аспект применения равновесного модуля для оценки структуры аморфных областей полимерных материалов. Согласно современным представлениям , у линейных аморфных полимеров имеется пространственная сетка, образованная не химическими связями, а за счёт ассоциатов, переплетения и перепутывания участков макромолекул, физических связей [5,6]. Существование пространственной сетки зацеплений у линейных аморфных полимеров, называемой также *флуктуационной сеткой*, приводит к тому, что в высокоэластическом состоянии у них проявляется равновесная высокоэластическая деформация (при не слишком высоких напряжениях и температурах). Важной характеристикой флуктуационной сетки является параметр. M_C - молекулярная масса среднего участка цепи макромолекулы, заключённого между соседними узлами сетки. Согласно статистической теории высокоэластичности [6], равновесный модуль высокоэластичности E_∞ и параметр M_C связаны между, собой выражением:

$$E\infty = \frac{3RT\rho}{M_C}, \qquad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

ρ - плотность полимера.

Для вычисления E_∞ пространственно сшитых полимеров в уравнении (3) вводят коэффициент пропорциональности γ [1]:

$$E\infty = \gamma\frac{3RT\rho}{M_C}, \qquad (4)$$

Коэффициент γ при небольшой частоте сетки равен 1 и существенно выше для часто сшитых полимеров. Например, для полимеров на основе некоторых

олигоэфиракрилатов значение у превышают 5.

Равновесный модуль высокоэластичности полимерных материалов Ра определяют по величине предельной деформации образца, нагружённого небольшой постоянной нагрузкой при температурах, превышающих температуру стеклования полимера на 20 - 30°.

Процесс развития высокоэластической деформации описывается обобщённой формулой Максвелла:

$$\frac{\text{—}}{dr} = \frac{a}{г} \text{———————} \frac{£}{m}, \qquad (5)$$

где 8э - высокоэластическая деформация;

с - напряжение;

т - время действия нагрузки;

m - модуль скорости деформации;

т| - коэффициент вязкости (динамической).

При $e_э E_x$—>с скорость деформации стремится к нулю. Следовательно, определив предельную деформацию JSJr—0, можно определить E_x:

£оо = —, (6)

Формула (6) носит название формулы Бартенева и отражает прямолинейную зависимость равновесной высокоэластической деформации от напряжения. В форме (б) уравнение Бартенева имеет вид закона Гука. По существу же между законом Гука и уравнением (6) имеется принципиальная разница, обусловленная различным механизмом упругой и высокоэластической деформации.

Установлено [1], что для эластомеров прямолинейная зависимость высокоэластической деформации от натяжения сохраняется до удлинений порядка 200%о. По углу наклона прямой зависимости s =f (с) находят значение равновесного модуля высокоэластичности E_x. Величина равновесного модуля высокоэластичности в свою очередь позволяет рассчитать M_c в аморфных линейных полимерах, а также число узлов в единице объёма пространственно сшитого полимера. Измерение равновесного модуля поэтому может служить количественной характеристикой процессов деструкции и структурирования в полимерах, прочности поперечных связей (физических и химических) и влияния их концентрации на сопротивление разрыву пространственных полимеров.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Термомеханические испытания волокон проводят на установке (рис. 5), которая представляет собой трубу 1 с электрообогревном; в верхней части трубы закреплён зажим 2 для подвешивания испытуемых образцов. Температура в термостате поддерживается с точностью ±2° терморегулятором 3 и измеряется термопарой 4. Нагружение образцов производится грузами, помещаемыми на платформу *5*, которая соединена с нижнем зажимом для образцов 6. Деформация образцов измеряется катетометром 7 по изменению длины образца.

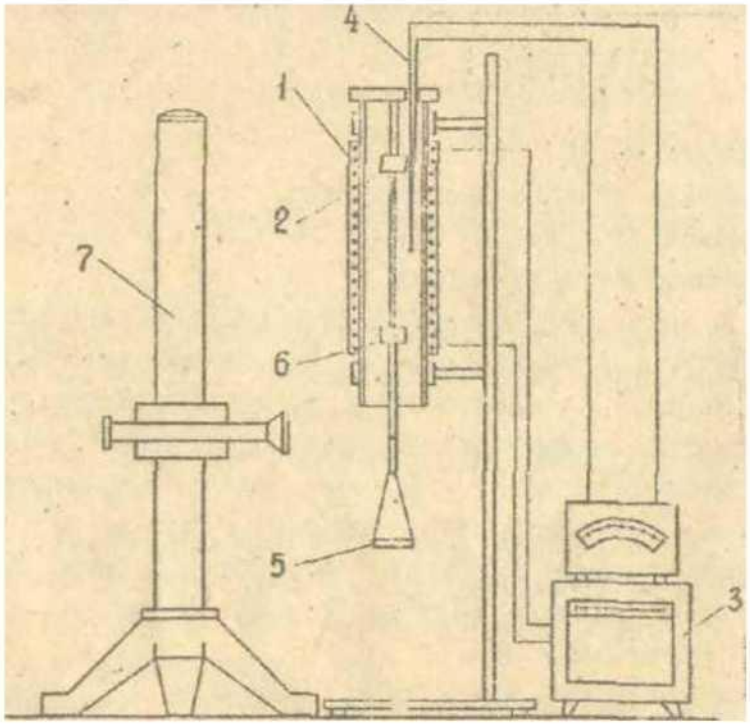

Рис.5. Схема лабораторной установки для термомеханических испытаний волокон

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Нагреть термостат до температуры, заданной преподавателем.

Закрепить отрезок волокна длиной 150 мм в зажимах и измерить длину отрезка между зажимами с точностью 0,1 мм линейкой. Поместить образец в термостат и выдержать при температуре опыта 5 минут.

Создать постоянное растягивающее напряжение 10 гс/мм^2 грузами, которые поместить на платформу 6 (учесть вес нижнего зажима и платформы!). Напряжение σ определяется как отношение действующей нагрузки к площади поперечного сечения волокна:

$$\sigma = \frac{P}{S}; \qquad (7)$$

$$S = \frac{T \times 1000}{P}, \qquad (8)$$

где Р - нагрузка Н;

S - площадь сечения волокна, мкм^2;

ρ - плотность волокна, г/см^3;

T - толщина нити в тексах, г/1000 м

Измерить катетометром удлинение образца во времени, следя за меткой на платформе 6. После того, как удлинение под действием данного напряжения прекратится, снять напряжение и измерять катетометром сокращение образца. Предельное значение деформации достигаемся за 25 - 30 мин; при снятии напряжений эта деформация полностью релаксирует примерно за это же время.

Проделать операцию нагрузка - разгрузка 3 раза. Увеличить напряжение на образце на 10гс/мм^2 и вновь проделать операцию нагрузка - разгрузке 3 раза.

Провести измерение предельной деформации $\varepsilon_{пред.}$ для 5 значений напряжения σ. Поднять температуру на 10^0 и весь процесс сначала, начиная с напряжения 10г/мм^2.

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты испытаний волокон заносят в таблицу:

Волокно (название вид, номер)	Температура, К	Напряжение, Н/м^2	Время, с	Показания катетометра	Удлинение, мм	ε	Модуль высокоэластичности, E_∞	M_C
1	2	3	4	5	6	7	8	9

По результатам измерения $\varepsilon_{пред.}$ при различных напряжениях построить график зависимости $\varepsilon_{пред}=f(\sigma)$ для каждой температуры опыта и по углу наклона, прямой определить значение равновесного модуля эластичности. По формуле (3) определить значение M_C для каждой температуры испытаний и построить график зависимости. $M_C= f(T)$.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

Письменный отчёт по работе должен содержать краткое теоретическое обоснование проводимых опытов; описание установки с её рисунком, ход работы; таблицу, в которую вносят как результаты, полученные при работе на установке, так и расчётные данные; все расчёты. В отчёт должны быть включены графики зависимости $\varepsilon_{пред}=f(\sigma)$ для каждой температуры и график зависимости $M_C= f(T)$. Графики выполнять на миллиметровой бумаге.

Устный отчёт проводится в объёме вопросов для самоконтроля.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Каковы особенности деформирования полимеров?
2. Какова природа высокоэластической деформации? Что такое вынужденная эластичность?
3. Каковы основные положения статистической теории высокоэластичности?
4. Что такое релаксация и время релаксации?
5. Какие надмолекулярные структуры содержатся в волокнах?
6. Чем объяснить способность химических волокон к проявлению высокой деформируемости?
7. Что такое «холодная вытяжка» и как она влияет на прочность волокна?
8. Что характеризует модуль деформации?
9. Что такое флуктуационная сетка?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Луков, В. В. Физические методы исследования в химии [Электронный ресурс] : учебное пособие / В. В. Луков, И. Н. Щербаков. — Электрон. текстовые данные. — Ростов-на-Дону : Южный федеральный университет, 2016. — 216 с. — 978-5-9275-2023-7. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/78713.html
2. Каныгина, О. Н. Физические методы исследования веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие / О. Н. Каныгина, А. Г. Четверикова, В. Л. Бердинский. — Электрон. текстовые данные. — Оренбург : Оренбургский государственный университет, ЭБС АСВ, 2014. — 141 с. — 2227-8397. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/33663.html
3. Ананьев, М. В. Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / М. В. Ананьев ; под ред. Ю. П. Зайков. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург : Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 76 с. — 978-5-7996-1468-3. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/65989.html
4. Латышенко, К. П. Методы исследований процессов и материалов [Электронный ресурс] : практикум / К. П. Латышенко. — 2-е изд. — Электрон. текстовые данные. — Саратов : Вузовское образование, 2019. — 197 с. — 978-5-4487-0400-0. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/79646.html
5. Аскадский, А. А. Структура и свойства полимерных строительных материалов : учебное пособие / А. А. Аскадский, М. Н. Попова. — Москва : Московский государственный строительный университет, ЭБС АСВ, 2013. — 203 с. — ISBN 978-5-7264-0726-5. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: https://www.iprbookshop.ru/20038.html

Приложение

Плотность наиболее распространенных волокон и нитей, кг/м^3

Волокно	Плотность
Полипропиленовое	920
Полиэтиленовое	950
Поликапроамидное	1140
Полигексаметиленадипамидное	1140
Полиакрилонитрильное	1180
Поливинилспиртовое	1280
Диацетатное	1320
Триацетатное	1320
Полиэфирное	1380
Поливинилхлоридное	1380
Перхлорвиниловое (хлорин)	1440
Вискозное	1520
Медноаммиачное	1520
Шерсть	1320
Шелк-сырец	1350
Стеклянное	2000
Поли-м-фениленизофталамид	1380
Поли-фенилен-1,3,4-оксадиазол	1410