

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**  
**Институт элементоорганических соединений**  
**им. А.Н. Несмеянова**  
Лаборатория полимерных материалов  
Зав. лаб., докт. хим. наук, профессор А. А. Аскадский

119991, Москва В-334, ул. Вавилова, 28.

Телефон: 135-93-98

E-mail: andrey@ineos.ac.ru

03.04 2017

№ 05

### **Оценка деформационной теплостойкости и коэффициента линейного термического расширения представленных образцов.**

Измерения проводились на приборе ТМА Q400 (TAInstruments). Испытания проводились в условиях пенетрации пуансона в цилиндрический образец при росте температуры 5 град/мин. Диаметр пуансона составлял 2,5мм, нагрузка на пуансон – 1Н. Термомеханическая кривая для образца №1 показана на рис. 1а. В интервале температур от 20 до 70°C деформация практически не изменяется; после 75°C она носит отрицательный характер. Положительной деформацией будем называть величину пенетрации пуансона в образец. Отрицательной деформацией будем называть величину объемного расширения образца. Для того чтобы более наглядно показать зависимость деформации от температуры, начальный участок термомеханической кривой был построен в увеличенном масштабе и изображен на рис 1б в интервале температур от 30 до 100°C. На этом же рисунке показана температурная зависимость производной от деформации, на которой очень хорошо видны наблюдаемые переходы. Из рисунка 1б видно, что на самом начальном участке термомеханической кривой наблюдается небольшая отрицательная деформация (вспучивание образца), а при 70°C наблюдается максимум на температурной зависимости производной от деформации, которой связан с расстекловыванием ПВХ. При повышении температуры ПВХ переходит в высокоэластическое состояние, и наблюдается более интенсивная отрицательная деформация. Это происходит потому, что коэффициент линейного расширения в высокоэластическом состоянии существенно выше, чем в стеклообразном или частично-кристаллическом состоянии.

Для детального анализа коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) на приборе ТМА Q400 (TAInstruments) проводился опыт по измерению размера образца при очень малой нагрузке на пуансон, равной 0,005Н. Температурная зависимость изменения размеров образца показана на рисунке 1в во всем исследованном интервале температур.

образца показана на рисунке 1в во всем исследованном интервале температур. Известно, что даже для однородного полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, КЛТР не является константой и зависит от температурного интервала, в котором он измеряется. На приборе ТМА Q400 (TAInstruments) с помощью ЭВМ программы, встроенный в этот прибор, КЛТР определяется в автоматическом режиме. Интервалы температур, в которых КЛТР остается постоянным, и сама величина этого коэффициента, измеряемая в мкм/м·град, выдается на диаграмме (рис. 1в). Эта величина – типичная для аморфных полимеров и примерно равна коэффициенту термического расширения ПВХ. В следующем температурном интервале КЛТР составляет  $362 \cdot 10^{-6}$  мкм/м·град. Это соответствует наложению коэффициента термического расширения ПВХ в высокоэластическом состоянии и древесины в стеклообразном состоянии. В самом высоком температурном интервале КЛТР примерно такой же и равен  $354 \cdot 10^{-6}$  мкм/м·град.

Таким образом, в интервале рабочих температур от  $-30$  до  $50^\circ\text{C}$  коэффициент термического расширения имеет небольшое значение, характерное для материалов, в которых полимер находится в стеклообразном и частично-кристаллическом состоянии. При таком коэффициенте линейного расширения деформация составляет очень малую величину в диапазоне температур  $-30$  до  $50^\circ\text{C}$ . Значения КЛТР приведены на рисунках 1в, 2б-6б.

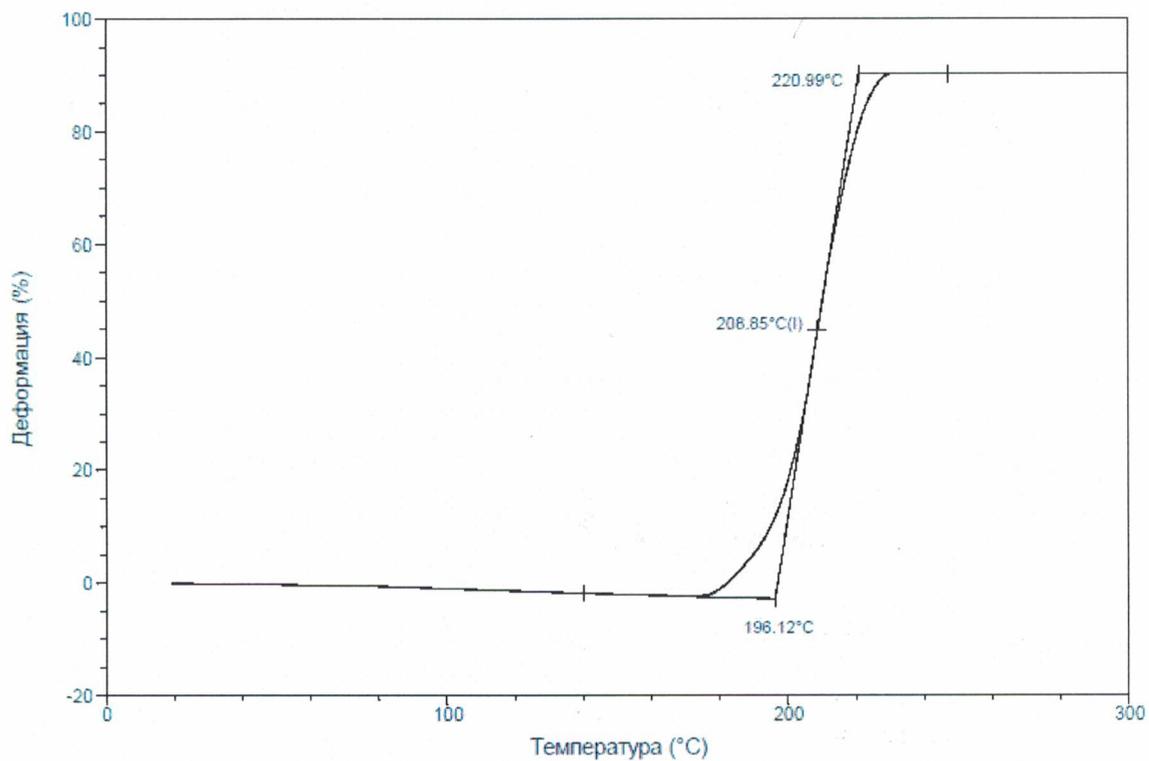


Рис. 1а. Термомеханическая кривая образца 1.

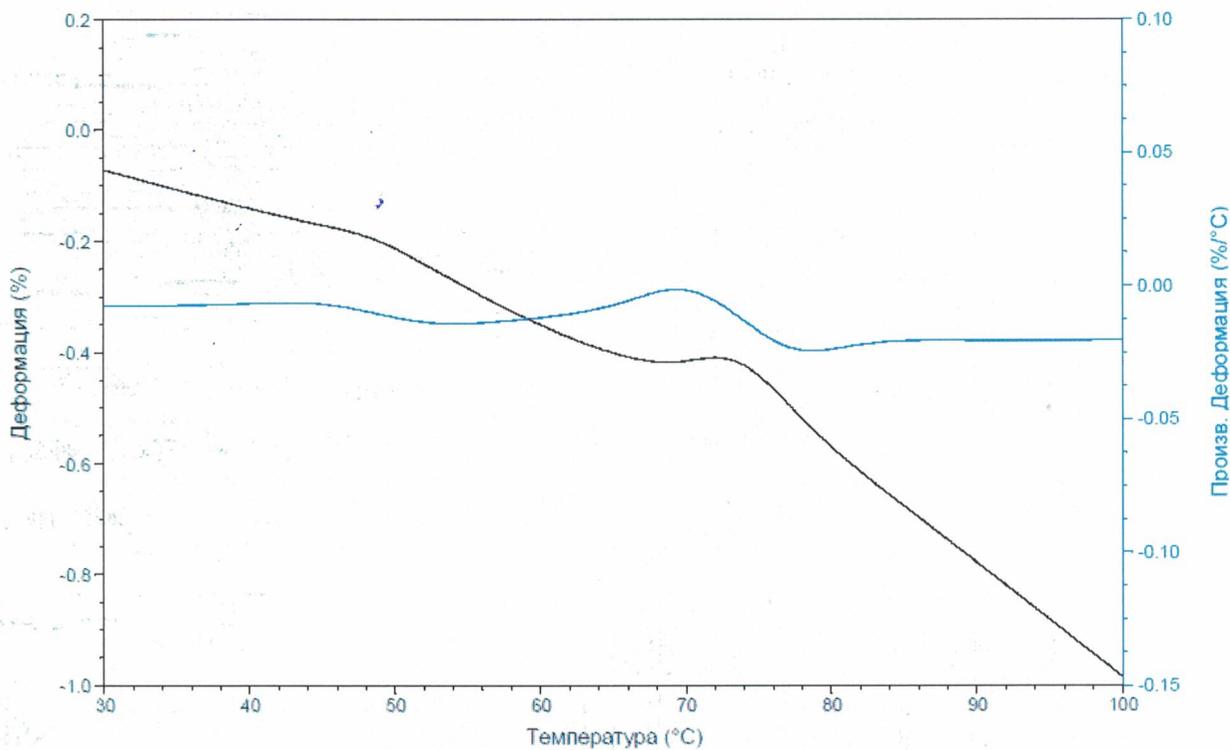


Рис. 1б. Термомеханическая кривая образца 1 и производная по деформации в интервале температур 30-100°C.

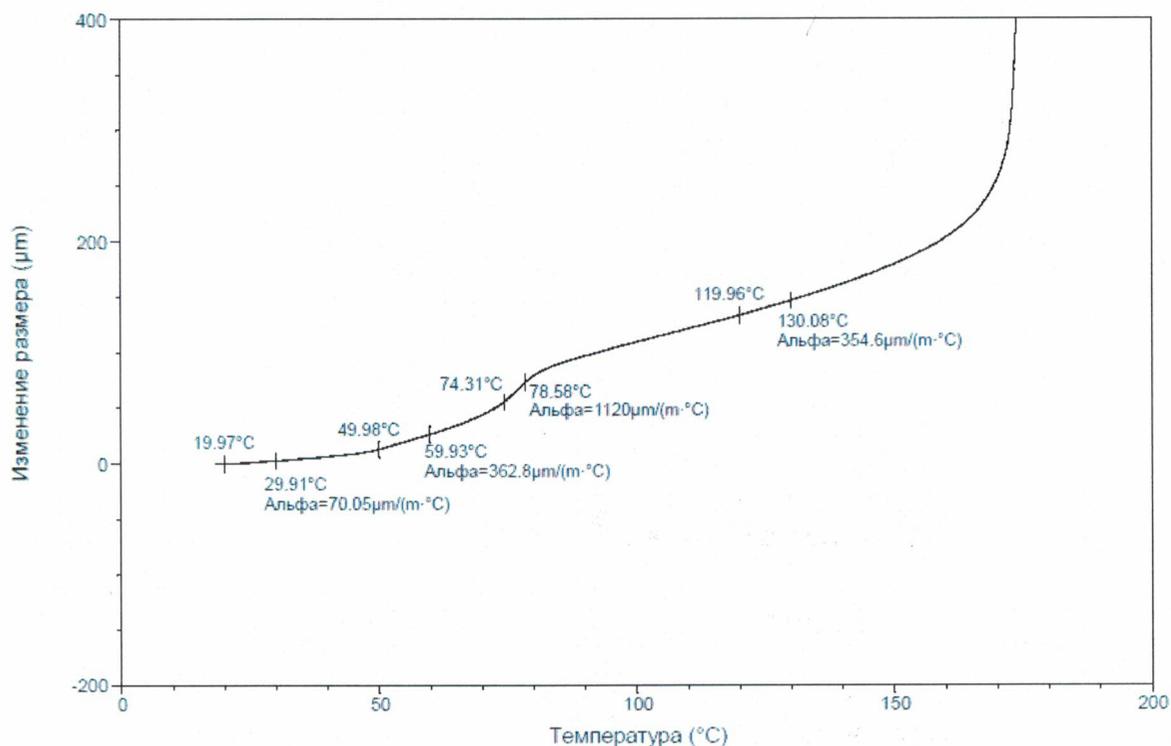


Рис. 1в. Зависимость изменения размера образца 1 от температуры и величины КЛТР в разных интервалах температур.

Термомеханические кривые (ТМ-кривая), полученные для всех остальных образцов, представлены на рисунках 2а-6а. Из этих рисунков видно, что ТМ-кривые для всех образцов имеют аналогичный вид. Температура размягчения, характеризующая деформационную теплостойкость, лежит в интервале 170-180°С. Температура максимальной скорости роста деформации составляет 214-218°С. В низкотемпературной области наблюдается либо один переход при 73-75°С, который связан с расстекловыванием ПВХ. В ряде случаев наблюдается несколько слабых переходов, которые свидетельствуют о небольшой неоднородности материала.

КЛТР (коэффициент линейного термического расширения), измеренные на приборе ТМА Q400 (TAInstruments), представлены на рисунках 1в, 2б-6б. Величины КЛТР в области комнатной температуры составляют от  $47,81 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  до  $68,45 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

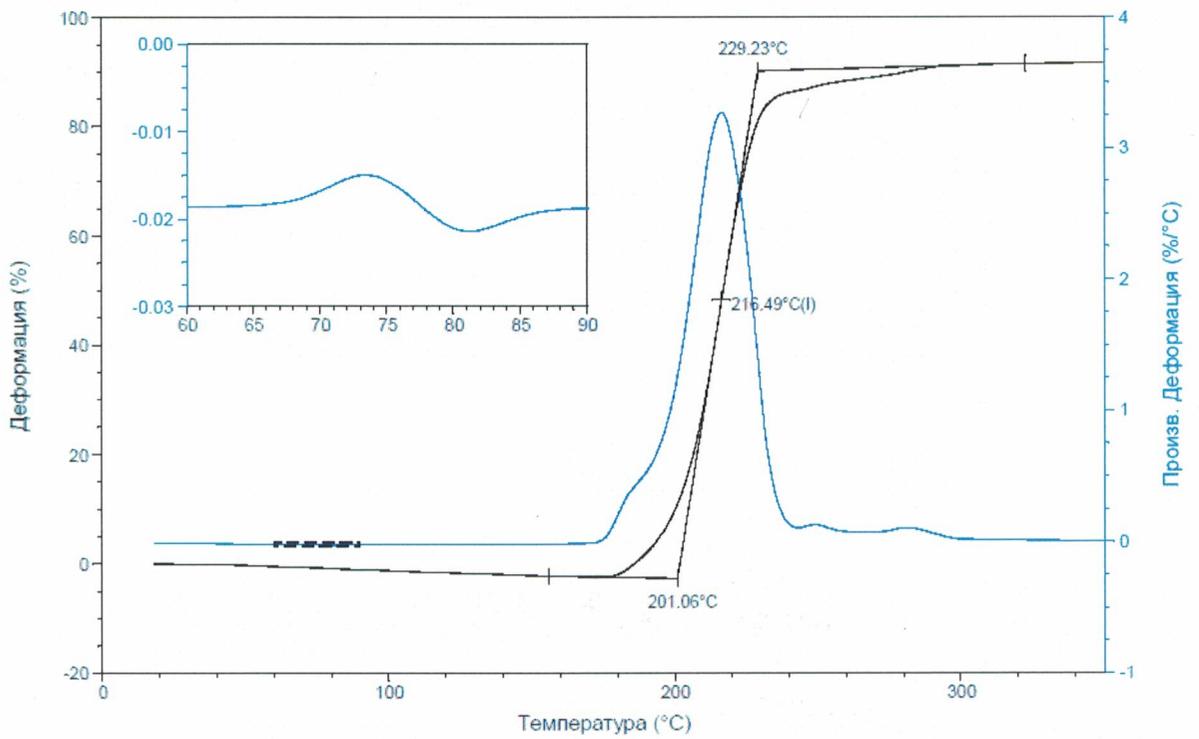


Рис. 2а. Термомеханическая кривая и производная по деформации образца 2 и в верхнем левом углу производная по деформации в интервале температур 60-90°C.

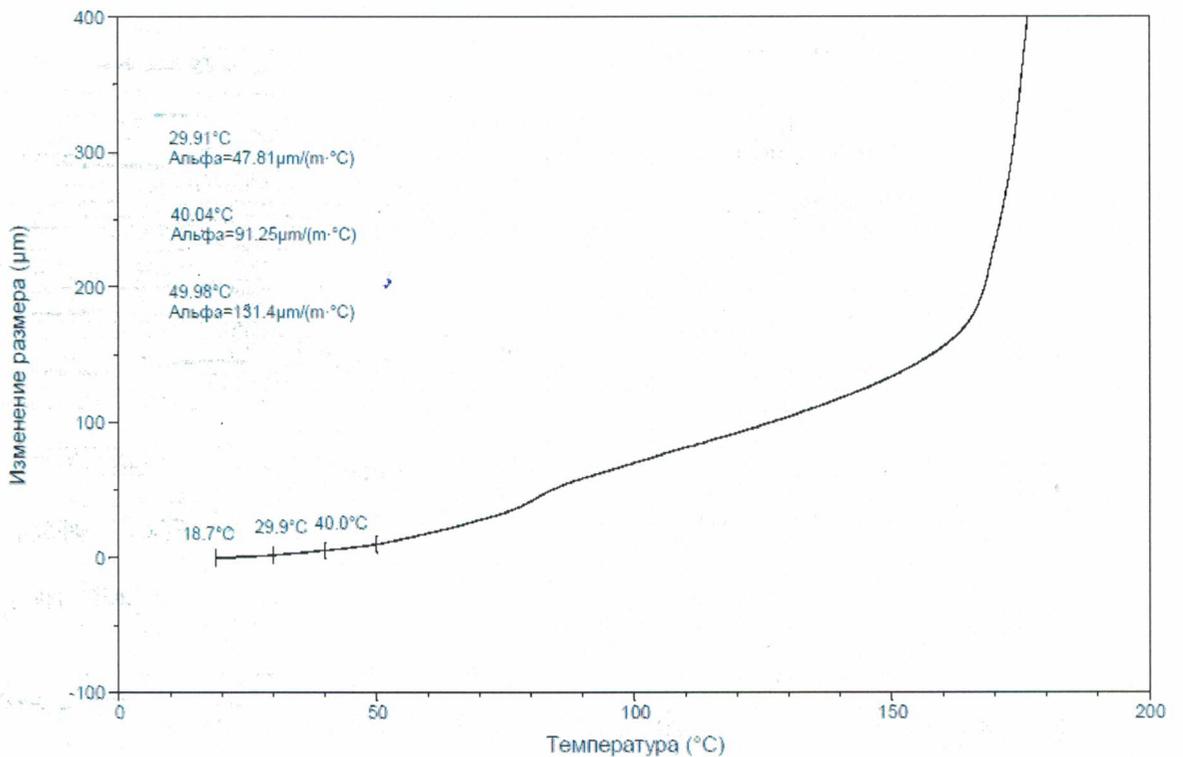


Рис. 2б. Зависимость изменения размера образца 2 от температуры и величины КЛТР в разных интервалах температур.

Образец: 3  
Размер: 3,9042 x 4,0000 mm  
Метод: Ramp

TMA

Файл: H:\TMA\Аскадский2017\3.001  
Дата: 03-Мар-2017 10:19

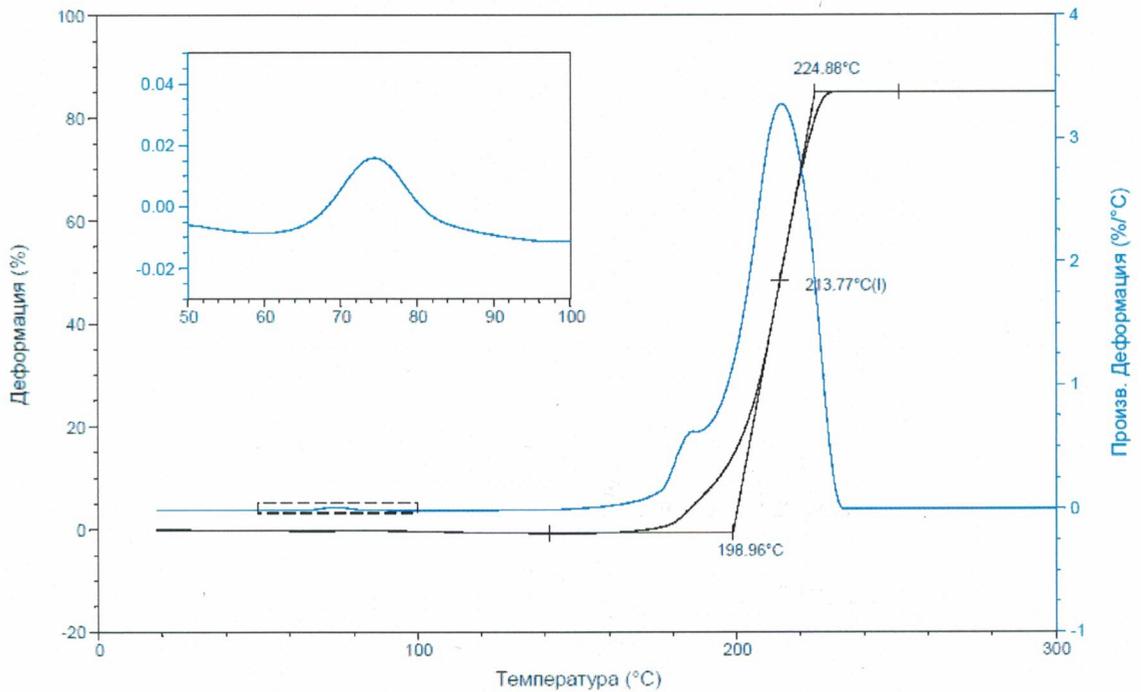


Рис. 3а. Термомеханическая кривая и производная по деформации образца 3 и в верхнем левом углу производная по деформации в интервале температур 50-100°С.

Образец: 3 КЛТР  
Размер: 3,8446 x 4,0000 mm  
Метод: Ramp

TMA

Файл: H:\TMA\Аскадский2017\3\_КЛТР.001  
Дата: 09-Мар-2017 15:57

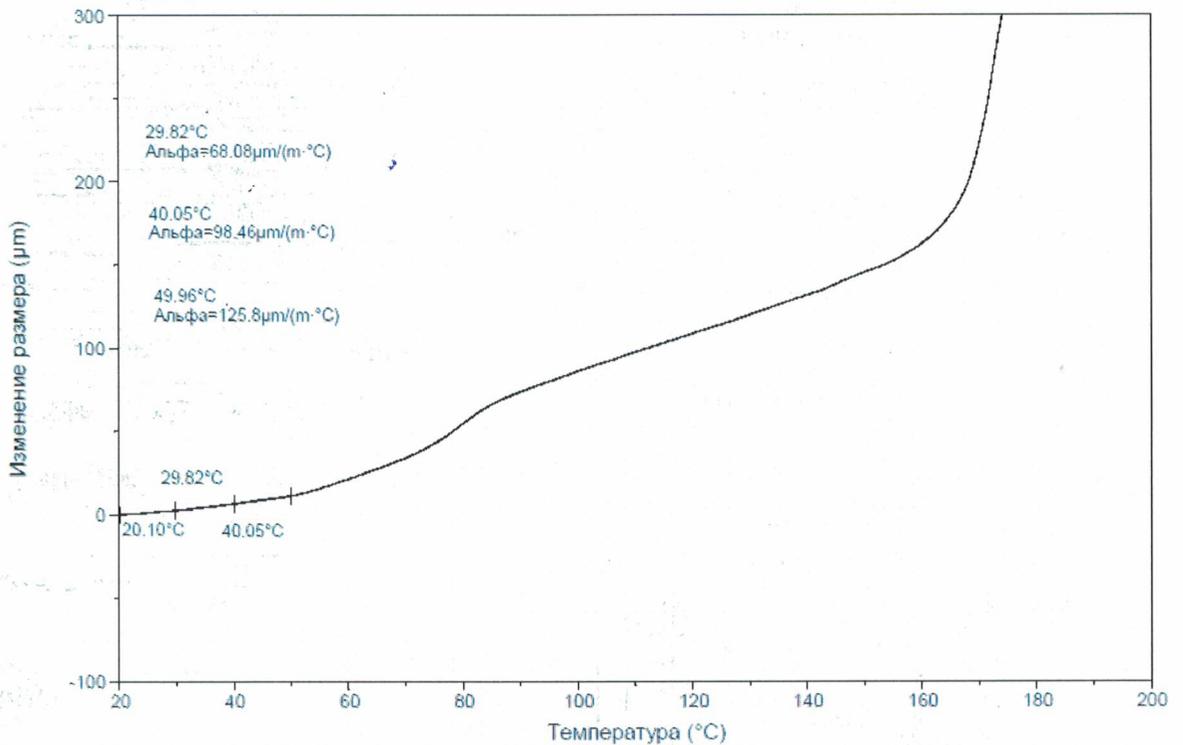


Рис. 3б. Зависимость изменения размера образца 3 от температуры и величины КЛТР в разных интервалах температур.

Образец: 4  
 Размер: 3.6483 x 4.0000 mm  
 Метод: Ramp

TMA

Файл: H:\...TMA\Аскадский2017\4.002  
 Дата: 06-Мар-2017 10:44

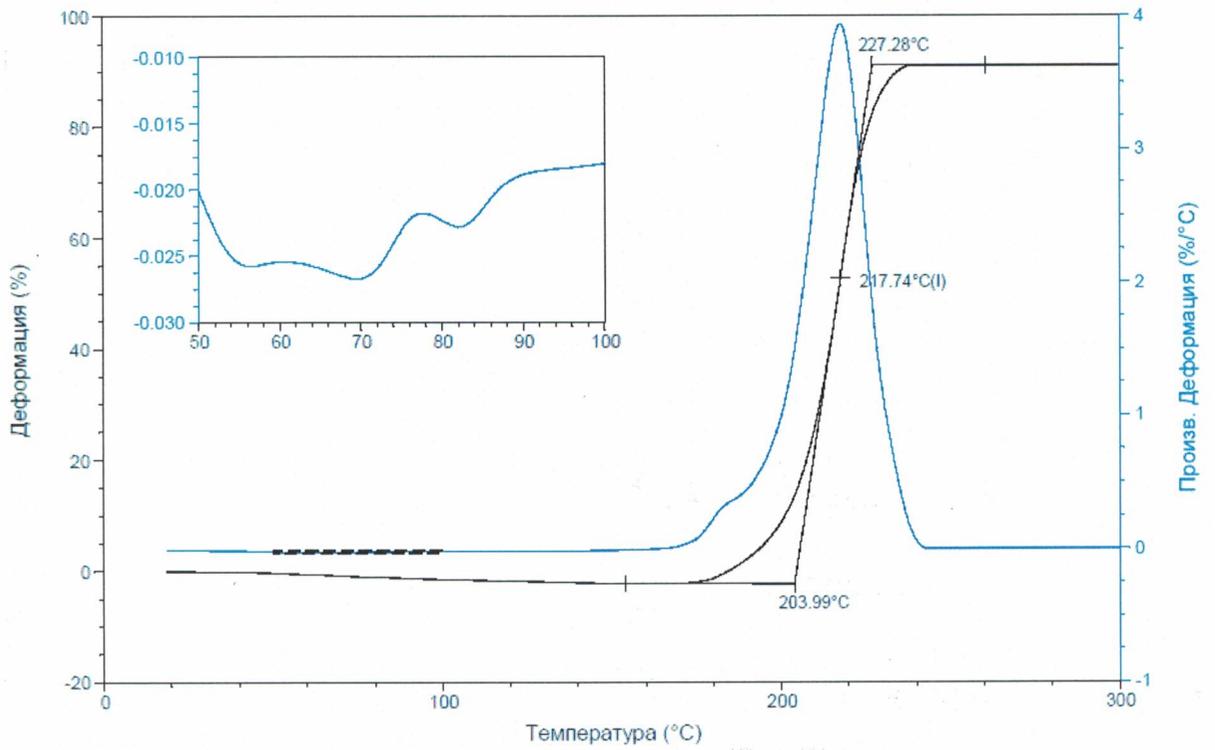


Рис. 4а. Термомеханическая кривая и производная по деформации образца 4 и в верхнем левом углу производная по деформации в интервале температур 50-100°С.

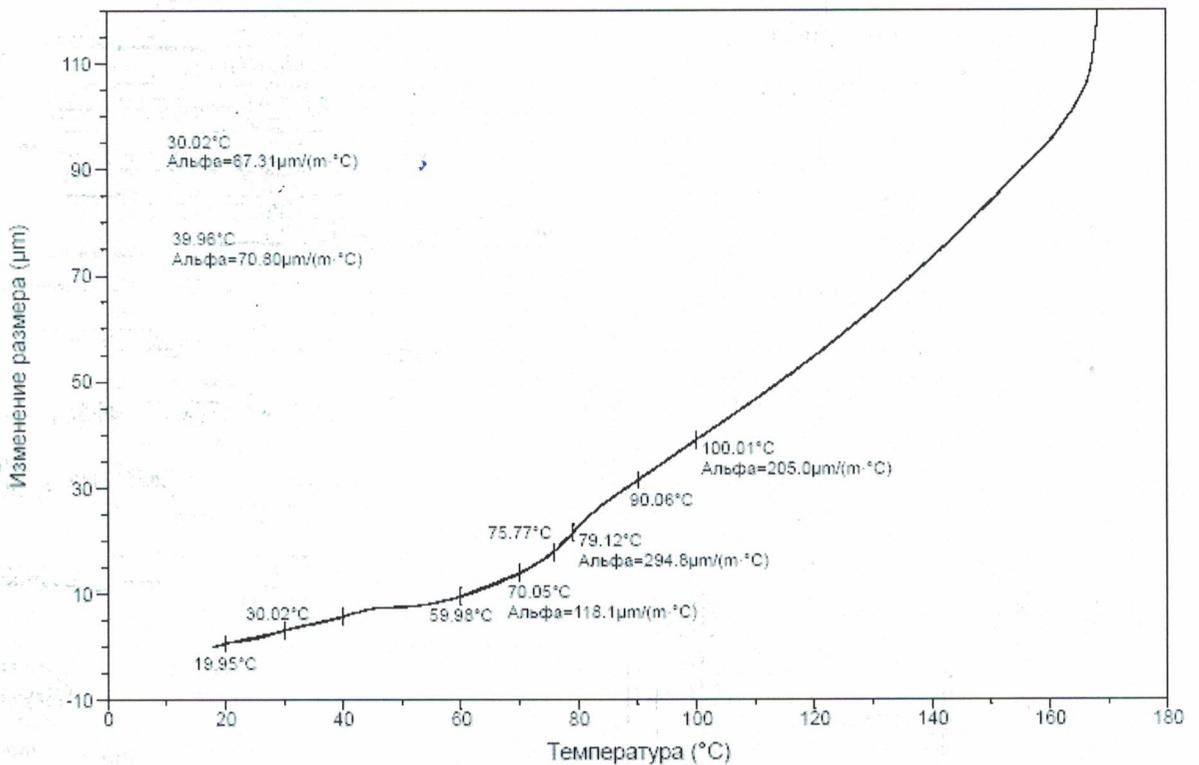


Рис. 4б. Зависимость изменения размера образца 4 от температуры и величины КЛТР в разных интервалах температур.

Образец: 5  
Размер: 3.6665 x 4.0000 mm  
Метод: Ramp

TMA

Файл: H:\...TMA\Аскадский2017\5.001  
Дата: 03-Мар-2017 12:50

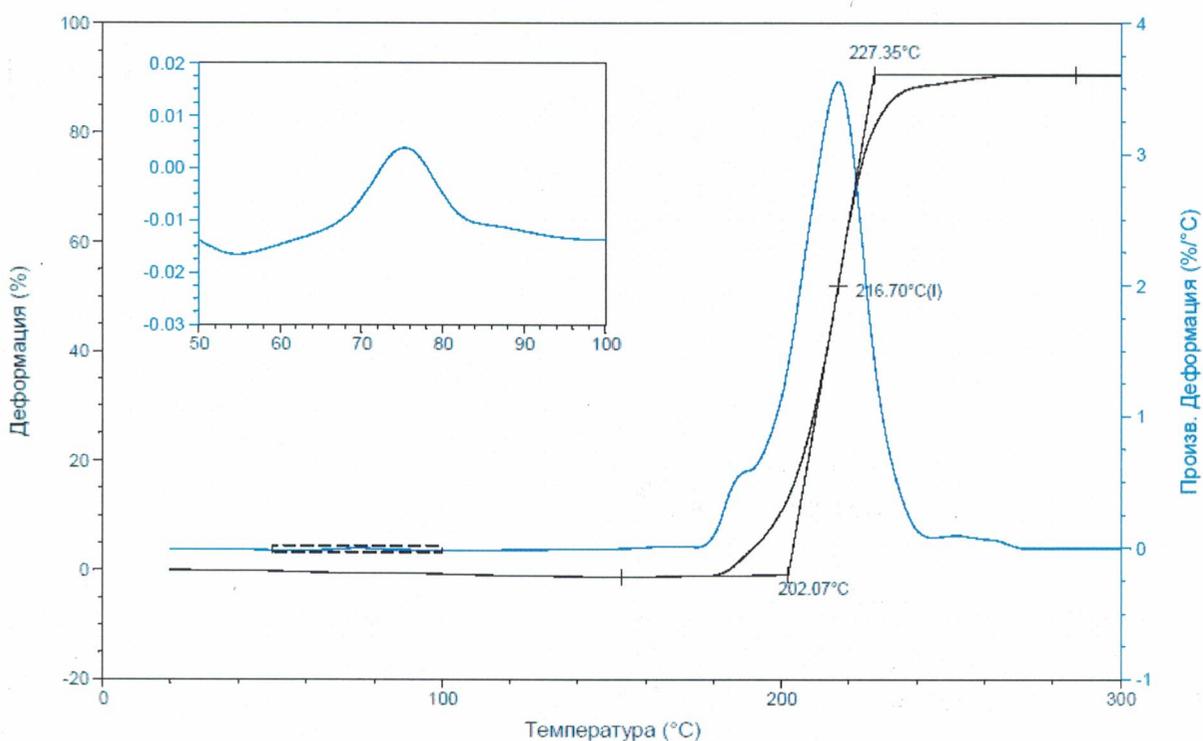


Рис. 5а. Термомеханическая кривая и производная по деформации образца 5 и в верхнем левом углу производная по деформации в интервале температур 50-100°С.

Образец: 5 КЛТР  
Размер: 3.6280 x 4.0000 mm  
Метод: Ramp

TMA

Файл: H:\...TMA\Аскадский2017\5\_КЛТР:001  
Дата: 10-Мар-2017 10:37

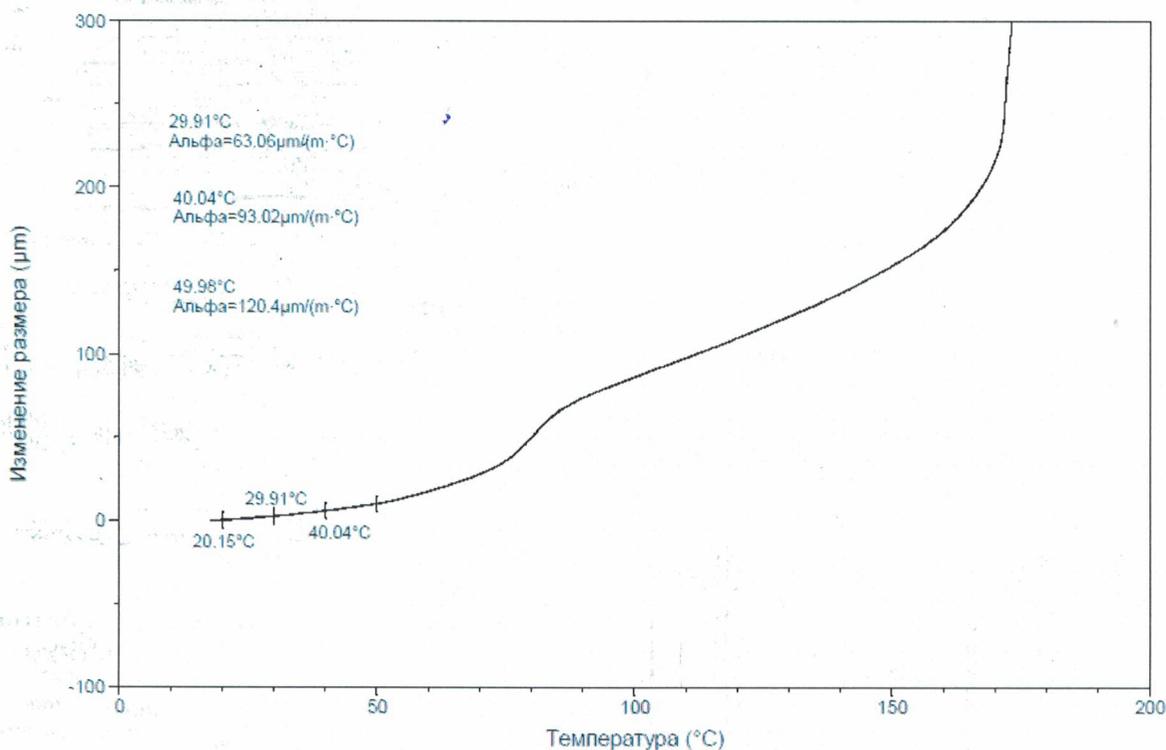


Рис. 5б. Зависимость изменения размера образца 5 от температуры и величины КЛТР в разных интервалах температур.

Образец: 6  
Размер: 3.7350 x 4.0000 mm  
Метод: Ramp

TMA

Файл: H:\...TMA\Аскадский2017\6.001  
Дата: 03-Мар-2017 15:53

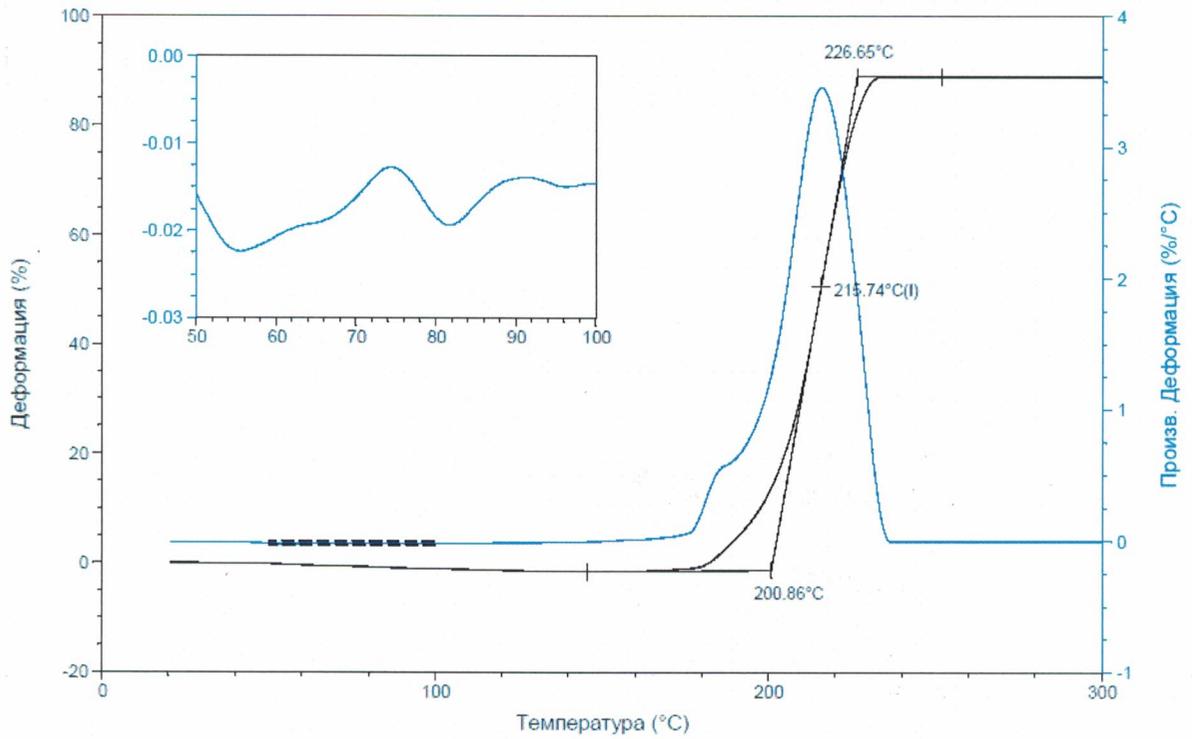


Рис. 6а. Термомеханическая кривая и производная по деформации образца 6 и в верхнем левом углу производная по деформации в интервале температур 50-100°C.

Образец: 6 КЛТР  
Размер: 3.6729 x 4.0000 mm  
Метод: Ramp

TMA

Файл: H:\...TMA\Аскадский2017\6\_КЛТР.001  
Дата: 10-Мар-2017 12:41

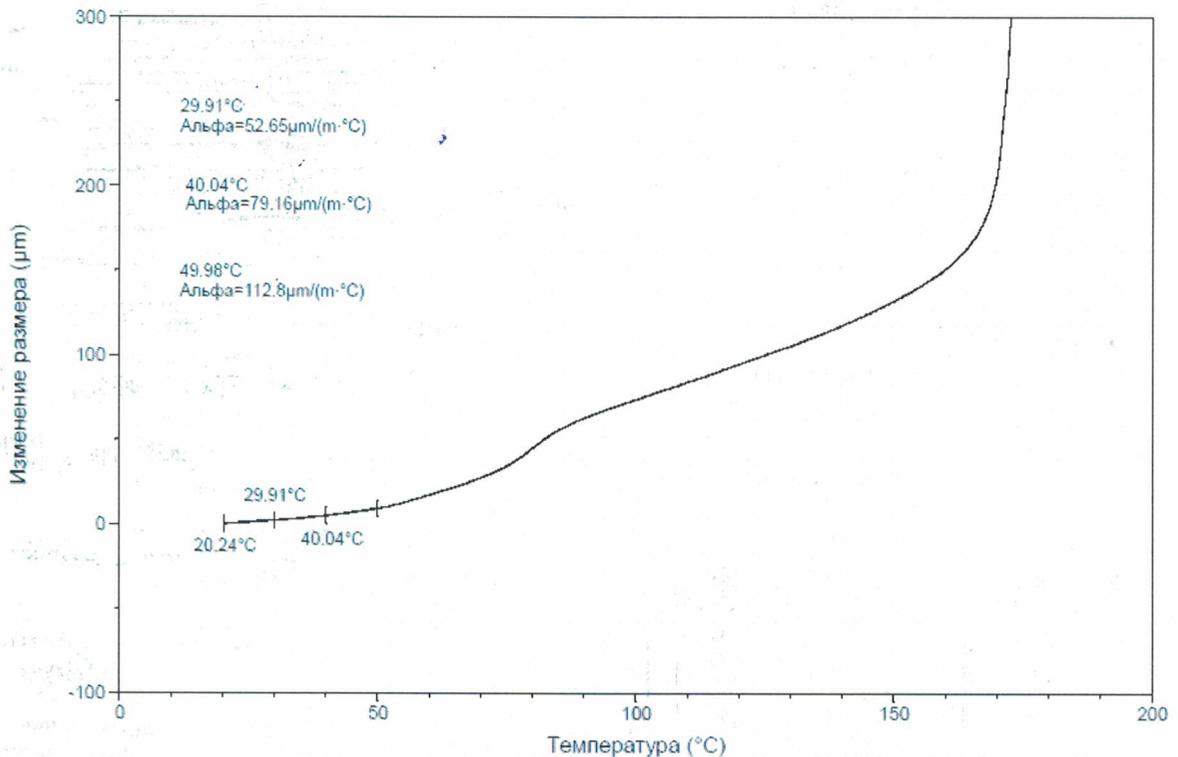


Рис. 6б. Зависимость изменения размера образца 6 от температуры и величины КЛТР в разных интервалах температур.

Усредненные значения КЛТР в интересующем нас интервале температур от -30 до 50°C показаны в таблице 1. Эти значения позволяют рассчитывать увеличение линейных размеров изделия в заданном интервале температур. Расчет изменения линейных размеров изделия проводится по формуле  $\Delta L = l_0 \cdot (T - T_0) \cdot \alpha$ , где  $\Delta L$  – прирост линейных размеров при нагревании,  $\Delta T$  – температурный интервал нагрева, альфа – КЛТР.

Табл. 1. Усредненные значения КЛТР в интервале рабочих температур.

Композиция	КЛТР, $\alpha_{\text{ср}} \cdot 10^6$ , в диапазоне рабочих температур -30÷50°C
1	75
2	59
3	76
4	69
5	71
6	60

### **Измерения коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) универсальных брусьев.**

Измерения проводились следующим образом: образцы универсальных брусьев с размерами 7×7×4 см были измерены по длине и ширине при 18°C с помощью штангенциркуля, снабженного электронной системой отсчета. Точность измерения составляла 0,01мм. Далее эти образцы помещались в термошкаф и выдерживались до температуры 50°C в течение 1,5 часов. После этого образцы последовательно извлекались из термошкафа, и температура их поверхности измерялась пирометром ADA Instruments TemPro 550. Также измерялись размеры образцов по длине и ширине, которые увеличивались в результате повышения температуры материала. Измерения проводились в разных местах каждого образца (по середине ребра, в месте расположения усиливающего ребра). Результаты измерений помещены в таблицы 1, 2. На основе этих результатов рассчитывался коэффициент линейного теплового расширения по формуле:

$$\alpha = \frac{l_T - l_0}{l_0 \cdot (T - T_0)}$$

где  $l_0$  – исходный размер образца,  $l_T$  – размер образца после нагрева,  $T_0$  – исходная температура,  $T$  – конечная температура нагрева.

На основе проведенных измерений рассчитывались усредненные значения КЛТР, приведенные в таблице 3.

Табл. 1. Размеры образцов по длине до и после нагрева.

Образец	l0a, мм	l0rb, мм	l0crrp, мм	l0ca, мм	l0cb, мм	l0cpc, мм	lra, мм	lrb, мм	lca, мм	lcb, мм	lra, мм	lrb, мм	lrcpr, мм	lca, мм	lcb, мм	Δlсpc, мм	Δlсrrp, мм	αсrrp·10 <sup>6</sup> :К <sup>-1</sup>	αсpc·10 <sup>6</sup> :К <sup>-1</sup>	αср общ·10 <sup>6</sup> :К <sup>-1</sup>	Twinson
1	70,41		70,41	69,88		69,88	70,45		69,93		0,04		0,04	0,05		0,05	19,59	24,67	22,13		
2	70,81	71,26	71,035	69,6	70,29	69,95	70,88	71,27	69,65	70,35	0,07	0,01	0,04	0,05	0,06	0,055	19,4	27,1	23,25		
3	69,77	70,97	70,37	69,69	70,92	70,31	69,79	71,04	69,72	70,97	0,02	0,07	0,045	0,03	0,05	0,04	22,05	19,6	20,83		
4	70,13	69,56	69,845	70,08	69,7	69,89	70,15	69,65	70,09	69,76	0,02	0,09	0,055	0,01	0,06	0,035	27,15	17,27	22,21	20-25	
5	70,12	69,7	69,91	70,05	69,56	69,81	70,19	69,78	70,08	69,6	0,07	0,08	0,075	0,03	0,04	0,035	36,99	17,29	27,14		
6	70,49	72,14	71,315	69,64	71,93	70,79	70,5	72,23	69,7	71,95	0,01	0,09	0,05	0,06	0,02	0,04	24,18	19,48	21,83		
доска	97,99			97,89			98,09		97,94		0,1			0,05			35,19	17,61	26,4		

Где l0ra - начальная длина образца "а" на ребре до нагрева

l0rb - начальная длина образца "б" на ребре до нагрева

l0crrp - средняя начальная длина образца на ребре до нагрева

l0ca - начальная длина образца "а" по середине до нагрева

l0cb - начальная длина образца "б" по середине до нагрева

l0cpc - средняя начальная длина образца по середине до нагрева

lra - длина образца "а" на ребре после нагрева

lrb - длина образца "б" на ребре после нагрева

lca - длина образца "а" по середине после нагрева

lcb - длина образца "б" по середине после нагрева

Δlra - изменение длины образца "а" на ребре после нагрева

Δlrb - изменение длины образца "б" на ребре после нагрева

Δlrcpr - среднее изменение длины образца на ребре после нагрева

Δlca - изменение длины образца "а" по середине после нагрева

Δlcb - изменение длины образца "б" по середине после нагрева

Δlсpc - среднее изменение длины образца по середине после нагрева

αсrrp·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> - КЛТР средний на ребре образца

αсpc·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> - КЛТР средний по середине образца

αср общ·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup> - КЛТР общий (небто + середина) образца

$$\Delta L_{cpr} = L_0 c_{rrp} \cdot \alpha_{crrp} \cdot (T - T_0)$$

$$\Delta L_{cpc} = L_0 c_{pc} \cdot \alpha_{cpc} \cdot (T - T_0)$$

$$\alpha_{cpr} \text{ общий} = (\alpha_{crrp} + \alpha_{cpc}) / 2$$

Табл. 2. Размеры образцов по ширине до и после нагрева.

Образец	$L_{0a}$ , мм	$L_{0b}$ , мм	$L_{0cp}$ , мм	$L_a$ , мм	$L_b$ , мм	$\Delta L_a$ , мм	$\Delta L_b$ , мм	$\Delta L_{cp}$ , мм	$\alpha_{cp} \cdot 10^6$ , $K^{-1}$	Материал Tvinson
1	69,60		69,60	69,69		0,09		0,09	44,59	45 - 50
2	68,63	68,97	68,8	68,73	69,06	0,10	0,09	0,095	47,61	
3	69,37	69,65	69,51	69,49	69,71	0,12	0,06	0,09	44,65	
4	69,36	69,38	69,37	69,45	69,48	0,09	0,10	0,095	47,22	
5	68,85	69,03	68,94	68,96	69,13	0,11	0,10	0,105	52,52	
6	68,80	69,51	69,16	68,89	69,62	0,09	0,11	0,1	49,87	
Доска			146,59		146,72			0,13	30,58	

Табл. 3. Значения КЛТР для образцов Компании Savewood 1-6 и террасной доски в сравнении с данными для материала Tvinson

Номер образца	КЛТР по длине образца $\alpha_{дл}$ , $K^{-1} \cdot 10^6$	КЛТР по ширине образца $\alpha_{ш}$ , $K^{-1} \cdot 10^6$	КЛТР по толщине образца $\alpha_{тол}$ , $K^{-1} \cdot 10^6$
1	22.13	44.59	75
2	23.25	47.61	59
3	20.83	44.65	76
4	22.21	47.22	69
5	27.14	52.52	71
6	21.83	49.87	60
Доска	26.40	30.58	60
Tvinson	20-25	45-50	80-90

Табл. 4. Увеличение длины образца в результате нагрева от -30 до 50°C.

Номер образца	Изменение длины образца, мм при $L_0 = 1$ м	Изменение длины образца, мм при $L_0 = 2$ м	Изменение длины образца, мм при $L_0 = 3$ м	Изменение длины образца, мм при $L_0 = 4$ м
1	1.77	3.54	5.31	7.08
2	1.86	3.72	5.58	7.44
3	1.67	3.34	5.01	6.68
4	1.78	3.56	5.34	7.12
5	2.17	4.34	6.51	8.68
6	1.75	3.50	5.25	7.00

Табл. 5. Увеличение ширины образца  
в результате нагрева от -30 до 50°C  
при исходной ширине 14 см.

Номер образца	Изменение ширины образца, мм
1	0.50
2	0.53
3	0.50
4	0.53
5	0.59
6	0.56

Зав. лаб. полимерных  
материалов ИНЭОС РАН

А.А. Аскадский

ПОДПИСЬ  
УДОСТОВЕРЯЮ  
ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН

