

Т.С. Выдрина

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Екатеринбург 2002

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИ-
ВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС

Т.С. Выдрина

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

для выполнения лабораторного практикума по дисциплине
“ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ”
студентами очной, заочной и ускоренной заочной (**3,5** года) форм обу-
чения по специальности
2506.00 “Технология переработки пластмасс и эластомеров” (спе-
циализация **2506.01 “Технология изделий из пластических масс и ком-
позиционных материалов”**)

Екатеринбург 2002

Рекомендованы к изданию методической комиссией инженерно-экологического факультета , протокол № 1 от 14.10. 2001 г.

Рецензент: Викторова Т.С., доцент кафедры физической, аналитической и органической химии УГЛТУ, канд. хим. наук.

Редактор: Сайгина Р.В.

Подписано в печать	Формат 60x84	1/ 16	
Плоская печать	Печ. л.	3,02	Тираж 100 экз.
Заказ	Поз.	38	Цена 10 р.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ

Отдел оперативной полиграфии

ВВЕДЕНИЕ

Данные методические указания состоят из двух частей.

Первая часть содержит методики синтеза полимеров. Во второй части приведены методики исследования структуры, а также определения деформационных и прочностных свойств полимеров.

Рекомендуемые методики лабораторных работ выполняются на доступном оборудовании и просты в исполнении.

Цель лабораторного практикума:

- закрепление и систематизация теоретических знаний студентов;
- приобретение практических навыков по синтезу, исследованию структуры и определению физико-механических свойств полимеров;
- накопление опыта самостоятельного проведения экспериментальных работ и обработки полученных результатов, в т.ч. с использованием прикладных программ к ПЭВМ.

Перед проведением каждой из работ студент должен выполнить следующее **задание**:

- **уяснить и сформулировать цель работы,**
- **установить роль и предназначение используемых материалов и реактивов,**
- **изучить теоретические положения, лежащие в основе работы, уяснить смысл проводимых операций и расчетов,**
- **ознакомиться с устройством и принципом работы используемого прибора или оборудования.**

Для успешного выполнения лабораторной работы **студент обязан заранее оформить заготовку отчета** по соответствующей работе. **В заготовке отчета он должен указать цель работы, кратко изложить теоретические положения, лежащие в основе работы, привести краткую методику проведения работы.**

После практического исполнения работы студент вносит в заготовку отчета экспериментальные данные и результаты их обработки; проводит сравнение полученных данных с литературными, делает соответствующие выводы и защищает отчет перед преподавателем.

В течение времени, отведенного на лабораторные занятия, студент должен также **пройти тестовый контроль теоретических знаний** по основным темам дисциплины «Химия и физика полимеров». Содержание тем, которые выносятся на тестовый контроль, приводится в начале первой и второй частей данных методических указаний.

Студент, выполнивший практикум и успешно прошедший тестирование, допускается к экзамену.

**РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА
ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ»**

УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 432 с.
1. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высш. шк., 1988. 312 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш.шк., 1992. 512 с.
3. Стрелихеев А.А., Деревницкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976. 440 с.
4. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высш. шк., 1981. 656 с.
5. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1971. 615 с.
6. Энциклопедия полимеров: В 3 т. М.: Сов. энцикл., 1972-1977.
7. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 614 с.
8. Балакин В.М., Выдрин Т.С. Основы физико-химии полимеров: Учеб. пособие. Екатеринбург : УЛТИ, 1994. 76 с.
9. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров: Учеб. для хим.-технол.вузов. М.: Лабиринт, 1994. 367 с.
10. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
11. Основы полимерного материаловедения: Учеб. пособие./Н.Д. Негодяев, В.Г. Бурындин, А.И. Матерн, В.В. Глухих. Екатеринбург: УГТУ, 1998, 322 с.

Дополнительная

12. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. / Под ред. д-ра физ.-мат. наук А.М.Ельяшевича. Л.: Химия, 1990. 432 с.
13. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высш. шк., 1988. 391 с.
14. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н. Введение в химию полимеров: Учеб. пособие для педвузов. М.: Высш. шк., 1988. 151 с.
15. Практикум по высокомолекулярным соединениям. М.: Химия, 1985. 224 с.

16. Полимеры - химия и жизнь: Краткий путеводитель по миру полимерных материалов /Н.Д.Негодяев, В.В.Глухих, А.И.Матерн. Екатеринбург: УГТУ, 1996. 162с.
17. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. .Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. 304 с.
18. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977. 256 с.
19. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: Учеб. пособие для химико-технолог. вузов. М.: Высш. шк., 1986. 495 с.
20. Леонович А.А., Оболенская А.В. Основы химии и физики полимеров: Учеб. пособие. Л.: ЛТА, 1988. 84 с.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ

21. Выдрина Т.С., Войт В.Б. Химия и физика полимеров. Химия древесины и синтетических полимеров : Вопросы и задания по разделу “Физикохимия полимеров” для контроля самостоятельной работы студентов очной и заочной форм обучения специализации 2506.01 “Технология изделий из пластмасс и композиционных материалов” и специализации 2603.05 “ Технология древесных плит и пластиков”. Екатеринбург: УГЛТА, 1996. 38 с.
22. Войт В.Б. Реология реакционноспособных олигомеров.: Методические указания для студентов химических и химико-технологических факультетов. Екатеринбург: УГЛТА, 1995. 28 с.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

1. СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕМ ПО РАЗДЕЛУ «ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ»

1.1. Тема «*Введение и основные понятия в химии и физике полимеров*»

Введение. Задачи науки “Химия и физика полимеров”, краткая история развития науки. Распространение полимеров в “живой” и “неживой” природе. Современное состояние производства полимеров и полимерных материалов в мире и в странах СНГ. Структура потребления полимеров и полимерных материалов. Комплекс отличительных свойств полимеров, обеспечивающих широкое использование их различными отраслями народного хозяйства.

Основные термины и определения в химии и физике полимеров. ВМС, полимер, составное звено, составное повторяющееся звено (СПЗ), структурная изомерия и разновидности структурно-регулярных полиме-

ров. Конфигурационное составное звено (КОЗ), пространственная (стерео) изомерия, виды стереорегулярных полимеров. Олигомер, существенные отличия олигомеров от полимеров. Мономер, мономерное звено (МЗ), взаимосвязь между СПЗ и МЗ. Классы низкомолекулярных соединений и их отдельные представители, способные образовывать полимеры. Степень полимеризации макромолекулы и средняя степень полимеризации полимера.

Классификация и номенклатура полимеров. Рациональная, тривиальная и систематическая номенклатуры полимеров, формирование названий полимеров по каждой из них. Систематическая номенклатура как наиболее информативная из известных и принципы формирования названий полимеров по данной номенклатуре. Фундаментальная классификация полимеров по химическому строению и виды классификаций по отдельным признакам (по происхождению, по отношению к нагреванию, по конфигурации и др.).

1.2. Тема «*Структура полимеров*»

Структура отдельных макромолекул и надмолекулярная структура полимеров. Комплекс характеристик, определяющих структуру отдельных макромолекул: химическая природа, стереохимические характеристики (конфигурация, конформация, структурная и стереоизомерия), молекулярная масса и полидисперсность полимеров.

Химическая природа полимеров как основа формирования структуры макромолекул. Органические, неорганические и элементарноорганические полимеры, их классы и конкретные представители в зависимости от природы атомов элементов и природы химических связей в основной цепи и в боковых группах макромолекул.

Сtereохимические характеристики как важнейший фактор формирования структуры макромолекул. Конфигурация звена, присоединения звеньев и цепи у насыщенных и ненасыщенных полимеров; примеры и схематическое изображение (топологическая структура) разнообразных конфигураций. Влияние конфигурации на свойства полимеров. Важнейшие количественные характеристики конфигурации линейных, разветвленных и сетчатых полимеров.

Конформация и гибкость макромолекул, причины гибкости и смены конформаций, виды конформаций на уровне звена, присоединения звеньев и цепи. Изменение потенциальной энергии соединений при смене конформаций и потенциальный барьер внутреннего вращения (U_0). Термодинамическая и кинетическая гибкость молекул. Взаимосвязь между термодинамической, кинетической гибкостью и величиной

U₀. Определение размеров макромолекул в равновесных условиях в Θ -растворителях по степени их свернутости, т.е. по расстоянию между концами цепи и количественная оценка термодинамической гибкости (жесткости) полимеров, основанная на размерах макромолекул в различных условиях (σ , C_{∞} , сегмент Куна A). Факторы, влияющие на термодинамическую гибкость полимеров и классы термодинамически гибких полимеров. Внутренние и внешние факторы, влияющие на кинетическую гибкость полимеров, количественные характеристики кинетической гибкости (T_c , механический сегмент M_{ct} и др.) и основные классы кинетически гибких полимеров. Влияние гибкости полимеров на эксплуатационные свойства полимеров.

Усредненная молекулярная масса и полидисперсность полимеров как следствие процессов, протекающих при синтезе, переработке и эксплуатации полимеров. Среднечисловая, среднемассовая, средневзвешенная, средневязкостная молекулярные массы полимеров, способы и формулы для их расчета. Методы количественной и качественной оценки полидисперсности, способы фракционирования, необходимые для построения кривых молекулярно-числового или молекулярно-массового распределения. Влияние молекулярной массы и полидисперсности на комплекс эксплуатационных свойств полимеров.

1.3. Тема «*Методы получения полимеров*»

Общие сведения о методах и основных закономерностях аддиционной, конденсационной и ступенчатой полимеризации. Стадии и мономеры для цепной полимеризации. Термодинамические, кинетические и стерические факторы, влияющие на способность и механизм аддиционной полимеризации. Склонность наиболее распространенных мономеров к определенному виду полимеризации.

1.3.1. Тема «*Радикальная полимеризация*»

Энергия активации, способы инициирования, стадии радикальной полимеризации (РП) и возможные реакции радикалов. Основные типы инициаторов РП (пероксиды, гидропероксиды, ацилпероксиды, азосоединения, окислительно-восстановительные системы), причины, условия и механизм распада.

Особенности реакции инициирования. Энергии активации, скорость, эффективность и лимитирующая стадия инициирования. Механизм инициирования при химическом, фотохимическом (в т.ч. с фотосенсибилизаторами), термическом и радиационном инициировании.

Основные закономерности процесса роста цепи. Энергия активации, тепловые эффекты, скорость, константа скорости роста при РП и

влияние активности мономеров и радикалов на скорость процесса и структуру образующегося полимера.

Обрыв цепи при РП. Варианты, энергия активации, скорость и константа скорости обрыва. Влияние диффузионного фактора на скорость обрыва, явление гель-эффекта на поздних стадиях полимеризации. Особенности, условия и скорости протекания процессов передачи цепи на растворитель, мономер, инициатор, регулятор и полимер. Механизм реакций, протекающих при РП.

Кинетика отдельных стадий и всего процесса. Кинетическая длина цепи и ее взаимосвязь со средней степенью полимеризации. Ингибирование РП. Замедлители и истинные ингибиторы РП. Типы и конкретные представители ингибиторов, механизм и эффект их действия. Влияние внешних факторов на скорость и молекулярную массу полимеров при РП (температура, концентрация мономера, инициатора, давления).

1.3.2. Тема «*Ионная полимеризация*»

Основные закономерности и отличия ионной полимеризации (ИП) от радикальной. Виды ионных пар, возникающих при ИП.

Катионная полимеризация. Сущность, катализаторы и сокатализаторы катионной полимеризации (КП), энергия активации, мономеры и их активность при КП. *Катионная полимеризация алкенов.* Механизм и кинетика КП алкенов. Возможные и наиболее типичные варианты реакций обрыва и передачи цепи при КП алкенов. Вывод суммарной скорости катионной полимеризации при моно- и бимолекулярном обрыве цепи. Средняя скорость полимеризации при КП.

Катионная полимеризация по карбонильной группе. Мономеры, энергия активации, предельные температуры, механизм КП по карбонильной группе. Способ повышения термостабильности полимеров, полученных КП по карбонильной группе.

Катионная полимеризация гетероциклов. Гетероциклические мономеры, их склонность к полимеризации по катионному и анионному механизмам. Термодинамические условия КП гетероциклов.

Анионная полимеризация (АП). Сущность, катализаторы, мономеры, ряд их активности, энергия активации и ионные пары при АП. Варианты инициирования и обрыва цепи при АП. Механизм, кинетика и степень полимеризации при классической АП малополярных мономеров в полярных средах с присоединением аниона к мономеру. АП, протекающая с переносом электрона на мономер (на натрий-нафталиновом комплексе). Механизм, кинетика, степень полимеризации. Условия образования “живущих” полимеров. АП, протекающая с присоединением моле-

кулы катализатора к мономеру (на алкилах щелочных металлов). Стереорегулярные полимеры и возможности регулирования структуры полимеров при АП.

Ионно-координационная полимеризация. (ИКП) Сущность, энергия активации, мономеры, гомогенные и гетерогенные катализаторы ИКП. Монометаллический (гомогенный) и биметаллический (гетерогенный) механизмы ИКП, обрыв цепи, скорость и степень полимеризации при различных механизмах ИКП. Стереоспецифические свойства ИКП.

1.3.3. Тема «Сополимеризация»

Сущность и достоинства сополимеризации (СПЛ). Механизм, кинетика СПЛ двух сомономеров, состав получаемых сополимеров. Константы сополимеризации и метод их определения по Майо и Льюису. Активности мономеров по отношению друг к другу, относительная активность мономера к радикалу и радикала к мономеру и их влияние на направление процесса и состав сополимеров. Влияние природы (полярности, резонансного эффекта, стерических затруднений) заместителей на активность мономеров по отношению к радикалам и радикалов по отношению к мономерам. Принцип подбора мономеров для сополимеризации. Варианты обрыва и общая скорость сополимеризации. Разновидности сополимеризации в зависимости от значений констант сополимеризации: идеальная, чередующаяся, блочная. Ионная сополимеризация и ее практическое применение для получения блок- и привитых сополимеров. Конкретные примеры получения и свойства промышленных сополимеров.

1.3.4. Тема «Ступенчатые методы синтеза»

Поликонденсация. Сущность и отличия поликонденсации (ПК) от полимеризации. Понятие реакционных центров, функциональности, средней и относительной функциональности мономеров. Основные реакции, лежащие в основе получения полимеров методом поликонденсации. Гомо- и гетерополиконденсация. Принцип Флори и границы его применимости при ПК. Влияние природы мономеров на скорость и энергию активации ПК. Обратимая и необратимая ПК, кинетические и термодинамические характеристики обратимых и необратимых процессов ($K_{равн}$, E_a , ΔH , k_p). Уравнение Карозерса, влияние глубины завершения процесса и количества выделяющегося низкомолекулярного вещества на степень полимеризации при ПК. Стадии катионной и анионной поликонденсации. Кинетика ПК. Влияние глубины завершения процесса на молекулярно-числовое, молекулярно-массовое распре-

деление и коэффициент полидисперсности. Стехиометрический разбаланс и его влияние на степень полимеризации при ПК. Сопутствующие процессы при ПК. Циклизация и химическая деструкция. Условия и примеры протекания побочных процессов. Трехмерная поликонденсация. Условия, пример и предельная глубина завершенности при трехмерной ПК. Точка гелеобразования, отверждение полимеров при трехмерной ПК.

Ступенчатая полимеризация. Отличия ступенчатой (*миграционной*) полимеризации от цепной полимеризации и от поликонденсации. Механизм ступенчатой полимеризации. Получение полиуретанов и полиамидов по механизму ступенчатой полимеризации.

1.4. Тема «*Технические способы проведения полимеризации и поликонденсации*»

Полимеризация в блоке (в массе), в растворе, в эмульсии, в суспензии, в газовой и твердой фазе. Поликонденсация в расплаве, в растворе, в эмульсии, на границе раздела фаз, в твердой фазе. Сравнительная оценка всех технических способов получения полимеров.

2. МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО РАЗДЕЛУ «ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ»

Лабораторная работа № 1

«ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ»

Реактивы: Винацетат	-	30 г (плотность 0,932 г/см ³);
Этилацетат	-	20 г;
Пероксид лаурило-		0,25-0,3 г.
Спирт этиловый	-	по расчету (плотность 0,78 г/см ³)

Приборы и оборудование:

Трехгорлая колба емкостью 500 см³, снабженная термометром (от 0 до 100⁰С), обратным холодильником и мешалкой с герметичным затвором; контактный термометр в комплекте с термореле; водяная баня; электроплитка; рефрактометр; лабораторный трансформатор; мерный цилиндр вместимостью 100 см³; весы технические.

Порядок выполнения работы:

Трехгорлую колбу с подставкой взвешивают на технических весах и укрепляют колбу на штативе. Взвешивают и загружают в нее требуемые количества этилацетата, пероксида лаурила и винилацетата. В боковое горло колбы вставляют термометр. Подсоединяют к колбе обратный холодильник, куда подают воду для охлаждения. Включают мешалку, число оборотов которой регулируют с помощью лабораторного трансформатора. На электроплитку устанавливают водяную баню и нагревают ее до температуры 75°C .

Реакцию полимеризации ведут при температуре $\sim 75^{\circ}\text{C}$ в течение 2-3 ч до получения сиропообразного раствора. Контроль за ходом реакции осуществляют по нарастанию вязкости и по увеличению коэффициента рефракции раствора.

Первый раз коэффициент рефракции измеряют сразу после загрузки и перемешивания компонентов; в дальнейшем – через каждые 30 мин от начала опыта. Синтез поливинилацетата заканчивают, когда коэффициент рефракции достигнет величины **1,43**. Колбу с продуктом охлаждают до $25\text{-}30^{\circ}\text{C}$, взвешивают (с подставкой) и определяют выход полимера. По результатам измерений строят график зависимости коэффициента рефракции от времени реакции.

Синтезированный поливинилацетат предназначен для дальнейшей химической модификации его в поливиниловый спирт. С этой целью готовят раствор поливинилацетата в этиловом спирте (100 г) с концентрацией 30%. Недостающее количество растворителя (этанола) для приготовления указанного раствора рассчитывают, используя данные о величине выхода поливинилацетата.

Требования к отчету:

1. Заготовку отчета необходимо оформить заранее; в ней дать ответы на те пункты задания, которые указаны во введении.
2. В отчете привести краткую методику работы, рецептуру и требуемые расчеты.
3. Описать химизм процесса радикальной полимеризации.
4. Привести чертеж лабораторной установки.
5. Отразить основные свойства и области применения поливинилацетата.
6. Построить график зависимости коэффициента рефракции от времени реакции, определить выход полимера.
7. Сделать выводы по полученным результатам работы.

Лабораторная работа № 2

**«ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СТИРОЛА В БЛОКЕ»**

Реактивы: Стирол перегнаный - 15 см³
Пероксид бензоила - 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 %
(или динитрил азобис-изомаасляной кислоты) от массы мономера

Приборы и оборудование:

Пробирки с пришлифованными пробками на 20-25 см³ (3 шт.); термостат на 70 °С или глицериновая баня с контактным термометром и реле; часовые стекла (3 шт.); стеклянные палочки (3 шт.); рефрактометр, весы аналитические, разновесы.

Порядок выполнения работы:

В три пробирки с пришлифованными пробками наливают по 5 см³ стирола. Взвешивают на аналитических весах указанное преподавателем количество инициатора (от 0,1 до 0,5 % от массы мономера). Растворяют навески инициатора в соответствующих пробирках со стиролом. Затем пробирки помещают в термостат с температурой 70 °С. Через 5-10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки стеклянной палочкой на часовые стекла отбирают по несколько капель мономера для определения показателя преломления. После охлаждения капель определяют показатель преломления n_D . Пользуясь табл. 1, определяют глубину превращения стирола в полистирол в данный момент времени.

Таблица 1. – Зависимость n_D от степени превращения стирола в полистирол

Степень превращения стирола, %	Показатель преломления n_D	Степень превращения стирола, %	Показатель преломления n_D
0	1,5420	11	1,5475
2	1,5429	12	1,5482
3	1,5435	13	1,5488
4	1,5441	14	1,5492
5	1,5446	15	1,5495
6	1,5451	16	1,5500
7	1,5455	17	1,5504
8	1,5461	18	1,5508
9	1,5465	19	1,5511
10	1,5468	20	1,5515

Метод определения скорости полимеризации стирола по измерению показателя преломления основан на том, что чистый мономер и раствор полимера в мономере имеют разные n_D . Следовательно, изменяя n_D во времени, можно судить о степени превращения мономера в полимер, т.е. о глубине реакции на той или иной стадии процесса.

Для каждой концентрации инициатора при данной температуре отбирают не менее пяти проб. Промежутки времени, через которые отбирают пробы и определяют выход полимера, зависят от скорости полимеризации мономера, которая в свою очередь зависит от концентрации инициатора. Поэтому время отбора проб выбирается с таким расчетом, чтобы степень превращения мономера в полимер в последней пробе не превышала ~ 15 %.

Полученные данные заносят в табл. 2.

Таблица 2.- Данные контроля за процессом полимеризации стирола

Загрузка		Концентрация инициатора, % от массы мономера	Время полимеризации, мин	n_D смеси	Выход полимера	
мономер	инициатор				г	%

По результатам табл. 2 для каждой концентрации инициатора строят график в координатах время полимеризации, мин - выход полимера в %. Затем по конверсии мономера за определенный отрезок времени рассчитывают скорость полимеризации ν , моль/(л·с) по формуле

$$\nu = \frac{x\rho 1000}{M\tau 60 \cdot 100}$$

где x – выход полимера за время τ , %; ρ - плотность мономера, г/см³; M – масса 1 моля мономера - стирола, г/моль; τ - время полимеризации, мин; $x \cdot \rho \cdot 1000$ – выход полимера при полимеризации 1 л мономера.

Концентрацию инициатора $[I]$ (в моль/л) находят по формуле

$$\left[[I] = \frac{g 1000}{VM_i} \right]$$

где g – навеска инициатора, г; M_i – молекулярная масса инициатора; V – объем загрузки (15 см³).

Затем находят логарифмы скоростей полимеризации и концентрации инициатора. Результаты расчетов вносят в табл. 3.

Таблица 3.- Результаты расчетов скорости полимеризации стирола

Концентрация инициатора [I]		Время полимеризации, мин	Выход полимера, %	Скорость полимеризации, ν , моль/(л·с)	lg ν	lg [I]
%	моль/л					

По полученным данным строят график в координатах lg [I] - lg ν . Вычисляют тангенс угла наклона tg α полученной прямой, который численно равен порядку реакции по инициатору.

Согласно кинетическим закономерностям радикальной полимеризации скорость реакции связана с концентрацией инициатора уравнением: $\nu = k \cdot [I]^{0,5}$. Из него следует, что в логарифмических координатах эта зависимость имеет вид прямой линии $lg \nu = lg k + 0,5 lg [I]$ с тангенсом угла наклона, равным **0,5**.

*Если в данной работе тангенс угла наклона экспериментальной прямой получится равным или близким к **0,5**, то это означает, что при полимеризации стирола в блоке указанный закон соблюдается.*

Требования к отчету:

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы по пунктам, которые указаны **во введении**.
2. Привести краткую методику работы, рецептуру и требуемые расчеты.
3. Описать химизм радикальной полимеризации стирола.
4. Отразить основные свойства и области применения полистирола.
5. Построить график зависимости lg ν от lg [I] и определить тангенс угла наклона прямой tg α с применением прикладной программы Excel.
6. Сделать выводы по полученным результатам работы.

Лабораторная работа № 3

«СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И АНАЛИЗ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА»

Реактивы: Стирол перегнаный - 0,1 моль (11,5 см³)
Метакриловая кислота - 0,05 моль (4,2 см³)
Динитрил азобис-изомасляной кислоты - 0,0735 г
Диоксан или диметилформаид- 50 см³
Петролейный эфир - 100 см³
Спиртовый раствор гидроксида калия 0,1 н.
Спиртовый раствор фенолфталеина

Приборы и оборудование:

Пробирки с пришлифованными пробками на 15-20 см³ (2 шт.); термостат на 70⁰С или глицериновая баня с контактным термометром и термореле; бюкс на 50 см³; стаканы химические на 100 см³ (2 шт.); чашки Петри (2 шт.); колбы конические на 100 или 250 см³; воронка (1 шт.); стеклянные палочки (2 шт.); весы аналитические; шпатель, часовое стекло; бюретки на 25 см³.

Порядок выполнения работы:

В бюксе взвешивают инициатор на аналитических весах в количестве 0,5% от суммы масс мономеров. Затем к инициатору приливают стирол (0,1 моль) и метакриловую кислоту (0,05 моль) в мольном соотношении 2 :1. Закрывают бюкс и встряхивают содержимое до полного растворения инициатора в смеси мономеров.

После растворения инициатора и тщательного перемешивания содержимое бюкса разливают поровну в две пробирки. Пробирки закрывают пробками и помещают в глицериновую баню, нагретую до 60-70⁰С.

Сополимеризацию мономеров ведут до достижения сиропобразного состояния реакционной смеси в пробирках, после чего измеряют время, пошедшее на сополимеризацию. Пробирки вынимают из бани и охлаждают водой до комнатной температуры (20 – 25⁰С).

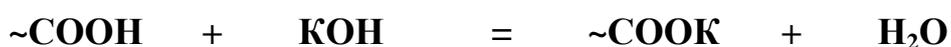
Затем пробирки открывают и их содержимое медленно при перемешивании стеклянными палочками выливают в стаканы с осадителем. В качестве осадителя используют петролейный эфир. Осадок полимера отделяют от раствора декантацией, тщательно промывают чистым осадителем и сушат на предварительно взвешенных чашках Петри в ваку-

ум-сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 30-40⁰С. Определяют общий выход сополимера.

От каждого из двух образцов высушенного сополимера берут по одной навеске для определения состава сополимера. Содержание в сополимере звеньев метакриловой кислоты и стирола находят по количеству имеющихся в сополимере карбоксильных групп.

Определение содержания карбоксильных групп в сополимере

Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп звеньев метакриловой кислоты со щелочью:



В качестве растворителя для сополимера применяют диоксан, диметилформамид. Во избежание выпадения осадка при титровании щелочь должна быть в виде спиртового раствора.

Две навески исследуемого сополимера массой ~ 0,1 – 0,2 г взвешивают на часовых стеклах (или в колбах для титрования) на аналитических весах с точностью до ± 0,0002 г и помещают в конические колбы. К навескам приливают 20-30 см³ растворителя и перемешивают содержимое до полного растворения навесок сополимера.

Затем в колбы добавляют несколько капель фенолфталеина и оттитровывают содержимое 0,1 н спиртовым раствором KOH до появления розовой окраски. *Параллельно ставят контрольный опыт* (без навески) для определения содержания кислотных групп в используемом растворителе.

По количеству щелочи, пошедшей на титрование, определяют содержание карбоксильных групп [$\sim\text{COOH}$] в % в исследуемом сополимере по следующей формуле

$$[\text{COOH}] = \frac{(V_P - V_K) \cdot K \cdot 0.0045 \cdot 100}{m},$$

где V_P и V_K - объемы 0,1н раствора KOH, израсходованного на титрование пробы с навеской полимера и контрольной пробы, см³; K - поправочный коэффициент 0,1н спиртового раствора KOH; **0,0045** – количество $\sim\text{COOH}$ -групп, соответствующее 1 см³ точно 0,1н раствора KOH, г/см³; m - навеска сополимера, взятая на титрование, г.

За конечный результат принимают среднее арифметическое значение анализа двух проб.

Обработка результатов:

Содержание *звеньев* метакриловой кислоты в сополимере $[MAK_{\text{масс}}]$ в % (*массовых*) по найденному содержанию карбоксильных групп рассчитывают по формуле

$$[MAK_{\text{масс}}] = \frac{[COOH] \cdot M_{MAK}}{M_{COOH}},$$

где M_{MAK} - масса мономерного звена метакриловой кислоты, у.е.; M_{COOH} - масса карбоксильной группы $COOH$, у.е.; $[COOH]$ - найденное выше содержание карбоксильных групп в сополимере, %.

Содержание *звеньев* стирола в сополимере $[CT_{\text{масс}}]$ в % (*массовых*) будет равно:

$$[CT_{\text{масс}}] = 100 - [MAK_{\text{масс}}].$$

Перерасчет состава сополимера из % *массовых* в % *молярные* проводят по формулам

$$[MAK_{\text{мол}}] = \frac{[MAK_{\text{масс}}] \cdot M_{MAK}}{[MAK_{\text{масс}}] \cdot M_{MAK} + [CT_{\text{масс}}] \cdot M_{CT}};$$

$$[CT_{\text{мол}}] = \frac{[CT_{\text{масс}}] \cdot M_{CT}}{[CT_{\text{масс}}] \cdot M_{CT} + [MAK_{\text{масс}}] \cdot M_{MAK}}.$$

По содержанию *звеньев* стирола $[CT_{\text{мол}}]$ и метакриловой кислоты $[MAK_{\text{мол}}]$, выраженному в % *молярных*, находят скорость сополимери-

зации по каждому из мономеров и мольное соотношение этих мономеров в сополимере $[СТ_{\text{мол}}] : [МАК_{\text{мол}}]$.

Полученное соотношение сравнивают с мольным соотношением мономеров в исходной реакционной среде и делают выводы об активности мономеров в реакции сополимеризации.

Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 4.

Таблица 4. – Результаты контроля процесса сополимеризации

№ п/п	Соотношение <i>сти-рол: МАК</i> в исходной смеси	Время сополимеризации	Выход сополимера		Содержание СООН-групп в сополимере	Содержание звеньев МАК в сополимере		Содержание звеньев СТ в сополимере		Соотношение <i>сти-рол: МАК</i> в сополимере	Скорость сополимеризации, % мол/мин по	
			г	%		% <i>масс</i>	% <i>мол</i>	% <i>масс</i>	% <i>мол</i>		МАК	СТ

Требования к отчету:

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы на вопросы, которые указаны *во введении*.
2. Привести краткую методику работы, рецептуру и требуемые расчеты.
3. Описать химизм радикальной сополимеризации стирола и метакриловой кислоты.
4. Отразить основные свойства и области применения сополимеров стирола.
5. Найти в справочной литературе значения констант сополимеризации стирола и метакриловой кислоты и сопоставить эти данные с полученными результатами работы.

Лабораторная работа № 4

«ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЭФИРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ»

Реактивы: Фталевый ангидрид - 0,1 моль (14,8 г)
Этиленгликоль - 0,1 моль (6,4 г)
Спиртовый раствор гидроксида калия 0,1 н.
Спиртовый раствор фенолфталеина
Спиртобензольная смесь (1:1) - 100 см³

Приборы и оборудование:

Фарфоровый стакан емкостью 200–250 см³; стеклянная воронка или кусочек кальки; термометр ртутный от 0 до 300 °С; электроплитка с песчаной или воздушной баней; колбы конические на 100 см³; контактный термометр (до 300 °С) с термореле; бюретки на 25 см³.

Порядок выполнения работы:

Операции выполняют в такой последовательности: 1) проводят поликонденсацию фталевого ангидрида и этиленгликоля; 2) в процессе поликонденсации определяют кислотные числа и рассчитывают молекулярную массу образующегося полимера; 3) устанавливают и графически строят зависимость молекулярной массы полиэфира от продолжительности поликонденсации.

В предварительно взвешенный фарфоровый стакан помещают 6,4 г этиленгликоля. Затем в стакан загружают 14,8 г фталевого ангидрида. Перемешивают содержимое и плотно закрывают стакан перевернутой воронкой или кусочком кальки. Устанавливают фарфоровый стакан со смесью мономеров на песчаную или воздушную баню. Через отверстие в воронке или в кальке опускают в стакан термометр и закрепляют его на штативе. Включают электроплитку и нагревают смесь до температуры 130 °С, которую поддерживают в течение 1–1,5 часов.

По мере нагревания исходная смесь превращается в однородный, клейкий некристаллизующийся сироп. Затем температуру реакционной смеси поднимают до 180 °С и выдерживают при этой температуре в течение 3–4 часов. Сиропообразная масса при этом постепенно превращается в вязкую смолу, которая затвердевает при охлаждении.

В процессе синтеза полиэфира отбирают пробы реакционной смеси в двух параллелях для определения кислотного числа **К.Ч.** (Методики определения приведены ниже). Первую пробу отбирают сразу после плавления фталевого ангидрида при 130 °С, вторую – через 30 мин и последующие – через каждый час. Так как фталевый ангидрид при

нагревании возгоняется и кристаллизуется на стенках стакана, то перед отбором проб его необходимо счищать и тщательно перемешивать с реакционной смесью. Процесс заканчивают тогда, когда кислотное число перестает сильно изменяться с течением времени.

По величине кислотного числа **К.Ч.** рассчитывают молекулярную массу и степень полимеризации \bar{n} полиэфира и строят зависимость молекулярной массы от времени поликонденсации. Полученные данные заносят в табл. 5.

Таблица 5.- Данные контроля процесса поликонденсации фталевого ангидрида и этиленгликоля

№ п/п	Время от начала опыта, ч	Навеска полимера, г	Объем 0,1н КОН, пошедшего на титрование, см ³	Кислотное число	Молекулярная масса, \bar{M}_n	Степень полимеризации, \bar{n}

Определение кислотного числа и молекулярной массы:

Кислотное число отражает концентрацию карбоксильных групп и характеризуется количеством мг КОН, необходимым для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г полимера.

Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп ортофталевой кислоты, образующейся в результате гидролиза ангидридных циклов, со щелочью (см работу № 3).

В конические колбы емкостью 100 см³, предварительно взвешенные на аналитических весах, отбирают навески реакционной смеси массой 0,2-0,3 г, которые взвешивают с точностью до 0,0002 г. К навескам приливают по 20-30 см³ спиртобензольной смеси (1:1) для растворения. После полного растворения проб к ним добавляют 3-4 капли фенолфталеина и титруют содержимое колб 0,1н спиртовым раствором КОН до появления розовой окраски. *Параллельно ставят контрольный опыт (без навески) для определения содержания кислотных групп в используемом растворителе – спиртобензольной смеси.*

Кислотное число **К.Ч.** определяют по формуле

$$K.Ч. = \frac{(V_p - V_k) \cdot T \cdot 1000}{m},$$

где V_p и V_k - объемы 0,1н раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с навеской полимера и контрольной пробы, см³;

T - титр 0,1 н раствора КОН, г/ см³; m – навеска полимера, г.

Число 1000 в формуле служит для выражения концентрации раствора КОН в мг на 1 г полимера.

Титр ($T_{\text{КОН}}$) 0,1н раствора КОН вычисляют по формуле

$$T_{\text{КОН}} = \frac{\text{г-экв КОН} \cdot K \cdot N_{\text{КОН}}}{1000},$$

где: **г-экв КОН** - масса г-экв гидроксида калия (56,1), г/моль;
K - поправочный коэффициент концентрации щелочи для приведения ее к точно 0,1 н раствору; **N_{КОН}** - нормальность щелочи, моль/л.

За конечный результат принимают среднее арифметическое значение кислотных чисел **К.Ч.**, полученных анализом двух параллельных проб.

По величине кислотного числа определяют среднюю молекулярную массу полимера \bar{M}_n , из соотношения

$$\bar{M}_n = \frac{56,1 \cdot 1000}{\text{К.Ч.}},$$

где : **56,1** – молекулярная масса КОН.

Зная молекулярную массу \bar{M}_n и массу мономерного звена **MЗ**, находят среднюю степень полимеризации \bar{n} полиэфира

$$\bar{n} = \frac{\bar{M}_n}{\text{MЗ}}.$$

После определения молекулярной массы полиэфира, достигаемой при разной продолжительности процесса, строят зависимость ее значений от времени поликонденсации.

Требования к отчету:

1. В предварительно оформленной заготовке отчета дать ответы на вопросы, указанные **во введении**.
2. Привести краткую методику работы, рецептуру и требуемые расчеты.
3. Описать химизм поликонденсации фталевого ангидрида и этиленгликоля.
4. Отразить основные свойства и области применения сложных полиэфира на основе фталевых кислот и гликолей.
5. Построить графическую зависимость молекулярной массы полиэфира от времени поликонденсации и сделать окончательные выводы о характере поликонденсации.

Лабораторная работа № 5

**«ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛАСТИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА МЕТОДОМ
СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ»**

Реактивы: *Реагент А* (вязкая белая жидкость, содержащая основной компонент - полиолы (полиспирты) с добавками активаторов) -10,0 г
Реагент Б (вязкая коричневая жидкость, содержащая основной компонент - преполимер на основе толуилендиизоцианата) -7,2 г
 Антиадгезионная смазка - раствор диоктил- или дибутилфталата в легколетучем растворителе (диэтиловом эфире) -50 см³

Приборы и оборудование:

Стекланный стакан (2 шт.) емкостью 50 см³; фарфоровый стакан диаметром не более 70 мм (1 шт.) и емкостью 100 см³; фарфоровая формочка (ковшик) емкостью 150-200 см³ (1шт.); фарфоровая или стеклянная лопаточка (1шт.) с шириной лопатки 40-60 мм; секундомер или часы с секундной стрелкой; штангенциркуль или линейка; острый нож или ножницы; кисточка для смазывания формочки и фарфорового стакана антиадгезионной смазкой.

Порядок выполнения работы:

Исходные реагенты **А** и **Б** перед началом работы тщательно взбалтывают; используемую посуду хорошо высушивают.

Фарфоровый ковшик, предназначенный для получения образца эластичного вспененного полиуретана, смазывают антиадгезионной смазкой и помещают для подогрева на 10-15 мин в термошкаф, предварительно разогретый до 40-45 °С. Антиадгезионной смазкой смазывают также внутреннюю поверхность фарфорового стакана, в котором будет проводиться смешение реагентов **А** и **Б**.

В двух предварительно взвешенных стеклянных стаканчиках по отдельности взвешивают 10 г реагента **А** и 7,2 г реагента **Б** на технических весах. Из термошкафа вынимают подогретый фарфоровый ковшик.

В фарфоровый стакан сначала выливают реагент **А**, тщательно соскабливая лопаточкой остатки со стенок стеклянного стакана. Затем из второго стеклянного стакана очень быстро выливают в фарфоровый стакан реагент **Б**, также соскребая остатки со стенок и перенося их в фарфоровый стакан. В смесь реагентов быстро опускают лопаточку, включают секундомер и одновременно начинают быстрое интенсивное пере-

мешивание реагентов **А** и **Б**. После 8-9 с перемешивания полученную смесь как можно быстрее выливают в подготовленную подогретую фарфоровую формочку – ковшик.

В подогретой формочке между основными компонентами смеси (полиолами и изоцианатами) протекает реакция ступенчатой полимеризации (полиприсоединения) с образованием полиуретана и одновременно происходит вспенивание полиуретана углекислым газом CO_2 , который выделяется в ходе реакции. Вспенивание продолжается 70–80 с.

Образовавшийся вспененный полиуретан оставляют в формочке на 15 - 30 мин до завершения процесса полиприсоединения и охлаждения. После истечения указанного времени образец пенополиуретана осторожно отделяют от стенок формочки острым ножом, скальпелем или бритвой и извлекают из формочки-ковшика. Чтобы вскрыть закрытые поры, пенополиуретан аккуратно обжимают вручную со всех сторон до 70-80 % первоначальной высоты.

После обжима из пенополиуретана вырезают ножницами или скальпелем образец в форме кубика или параллелепипеда с размером граней не менее 20 мм. Вырезанный образец взвешивают на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0002$ г и записывают массу образца $m_{\text{ППУ}}$.

Штангенциркулем измеряют длину, ширину и высоту вырезанного образца, причем каждый линейный размер определяют не менее трех раз. Используя средние арифметические значения длины \bar{a} , ширины \bar{b} и высоты \bar{c} образца, рассчитывают его объем $V_{\text{ППУ}}$, см^3

$$V_{\text{ППУ}} = \bar{a} \cdot \bar{b} \cdot \bar{c} \quad .$$

Зная массу $m_{\text{ППУ}}$ и объем $V_{\text{ППУ}}$ образца пенополиуретана, вычисляют его кажущуюся плотность $\rho_{\text{ППУ}}$, г/см^3

$$\rho_{\text{ППУ}} = \frac{m_{\text{ППУ}}}{V_{\text{ППУ}}} \quad .$$

Результаты измерений заносят в табл. 6.

Таблица 6.- Плотность пенополиуретана и данные для ее расчета

№ п/п	Линейные размеры образца, см			Масса образца, г	Объем образца, см^3	Плотность ППУ, г/см^3
	длина	ширина	высота			
1						
2						
3						
Среднее						

Требования к отчету:

1. В предварительно оформленной заготовке отчета дать ответы на вопросы, указанные **во введении**.
2. Привести краткую методику работы, рецептуру и требуемые расчеты.
3. Описать химизм ступенчатой полимеризации полиолов с толуиленадиизоцианатами, привести реакцию образования вспенивающего агента - CO_2 .
4. Отразить основные свойства и области применения полиуретанов, в т. ч. газонаполненных.
5. Определить кажущуюся плотность полученного пенополиуретана сравнить ее с плотностью (средней) других распространенных полимеров (ПЭ, ПП, ПС, пенополистирола, ПВХ, ПММА, ПВА, ПБ, ФФС, ЭС, ПА-66, ПЭТФ и др.). Расположить указанные полимеры в ряд по величине их плотности.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

1. СОДЕРЖАНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕМ ПО РАЗДЕЛУ «ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ»

1.1. Тема "Межмолекулярное взаимодействие и надмолекулярная структура полимеров"

Понятие внутри- и межмолекулярного взаимодействия в полимерах. Природа, виды и последствия действия сил межмолекулярного взаимодействия. Когезия, адгезия и аутогезия. Количественные характеристики интенсивности межмолекулярного взаимодействия: энергия когезии, плотность энергии когезии (ПЭК) и параметры растворимости δ_r . Ассоциаты макромолекул, их переплетение и флуктуирующая физическая сетка как результат межмолекулярного взаимодействия и теплового движения в полимерах. Понятие надмолекулярной структуры полимеров. Признаки и различия агрегатного и фазового состояний полимеров. Два возможных фазовых состояний полимеров и два возможных агрегатных состояний полимеров. Виды надмолекулярной структуры полимеров в различных фазовых состояниях. Ректальные и складчатые ассоциаты и глобулярная надмолекулярная структура аморфных полимеров. Кристаллиты, одно- и многослойные кристаллы, фибриллярные кристаллы и сферолиты как разновидности надмолекулярной структуры кристаллических полимеров. Факторы, определяющие склонность полимеров к кристаллизации и влияние внешних условий на кристаллиза-

цию. Степень кристалличности полимеров и характер перехода от кристаллической к аморфной части. Влияние типа надмолекулярных структур на свойства полимеров.

1.2. Тема "*Физические состояния полимеров*"

Специфика поведения полимеров при нагревании и под действием внешних нагрузок. Физические состояния аморфных полимеров. Равновесная высокоэластическая деформация и интервал высокоэластичности. Термомеханический метод изучения переходов полимеров из одного физического состояния в другое и термомеханические кривые аморфных полимеров. Свойства и виды движения кинетических структурных единиц полимеров в каждом из физических состояний. Релаксационный характер физических состояний. Температуры физических переходов и факторы, влияющие на переход из одного физического состояния в другое. Температура хрупкости $T_{ХР}$ и условия хрупкого разрушения полимеров. Физические состояния кристаллических полимеров и их температура плавления $T_{Пл}$. Изменение физических характеристик полимеров в точке стеклования. Практическое значение температур физических переходов и температуры хрупкости полимеров на температурные границы эксплуатации пластмасс, волокон и эластомеров.

1.3. Тема "*Механические свойства и основные виды деформации полимеров*"

Сущность деформационных и прочностных свойств полимеров. Виды деформаций полимеров (*одноосное растяжение, всестороннее сжатие, простой сдвиг*) и способы выражения напряжений и деформаций (*деформирующая сила F , удельная нагрузка (напряжение) σ , степень растяжения λ , относительное удлинение ϵ , деформация сдвига γ , скорость сдвига γ' , относительное изменение объема при всестороннем сжатии $\epsilon_{об}$, модули упругости E при растяжении (Юнга), при сдвиге G , при всестороннем сжатии M , коэффициент Пуассона μ , податливость J*). Соотношение между модулями.

1.3.1. Тема "*Деформация полимеров в высокоэластическом состоянии*"

Механизм развития и *изменение термодинамических параметров при высокоэластической деформации*. Деформирующая и противодействующая внутренняя сила f и ее физический смысл. Общее уравнение энергетического состояния эластомеров, уравнение состояния

идеального эластомера и идеального кристаллического полимера. Вклад энергетической f_U и энтропийной f_S составляющих в величину внутренней противодействующей силы в реальном эластомере.

Теоретическое описание явления высокоэластичности. **Классическая статистическая теория высокоэластичности.** Особенности высокоэластической деформации (*большая величина, обратимость деформации, постоянство объема и малая величина модуля Юнга*). Использование гипотетической модели свободносочлененной цепи макромолекулы и статистической теории вероятностей для расчета деформирующей силы f , модуля упругости (модуля эластичности) и установления связи между силой f , приложенной к макромолекуле, и ее удлинением. Уравнение состояния отдельной макромолекулы идеального эластомера и изменение величины деформирующей силы f для реальной макромолекулы с фиксированными валентными углами.

Классическая статистическая теория деформации идеальных сетчатых полимеров. Допущения, лежащие в основе классической статистической теории деформации сетчатых полимеров. Изменение энтропии ΔS и свободной энергии ΔF при всестороннем растяжении и их зависимость от числа отрезков макромолекул между узлами сшивки N_c . Равновесные модули сдвига G_∞ и растяжения E_∞ и соотношение между ними. Взаимосвязь удельной нагрузки σ и внутреннего напряжения $\sigma_{внут}$ в идеальном сетчатом полимере со степенью растяжения λ при одноосном растяжении или сжатии. Соблюдение закона Гука при деформации идеальных сетчатых полимеров.

Отклонения от классической статистической теории деформации реальных сетчатых полимеров. Основные положения теории Флори, учитывающей неидеальность сетки реальных пространственных полимеров. Истинное внутреннее напряжение $\sigma_{внут}$ и удельная нагрузка σ в реальных сетчатых полимерах с учетом концентрации свободных концов и эффективных отрезков цепей. Развитие теории Флори с учетом отклонений от статистических закономерностей при больших удлинениях ($\lambda > 2$) полимеров и с учетом изменения объема и внутренней энергии. Другие теории (теории упругости сплошных сред Муни и Бартенева) для описания высокоэластической деформации.

Кинетика высокоэластической деформации. Релаксационный характер высокоэластической деформации. Скорость, время релаксации τ , критерий Деборы D . Релаксация деформации и напряжения и характер кривых «деформация - время», «напряжение - время». Явление ползуче-

сти эластомеров; податливость как количественная характеристика ползучести. Кривые «нагрузка - деформация» эластомеров. Работа растяжения и сокращения эластомеров и ее несовпадение при растяжении и сокращении. Механические потери при деформации эластомеров. Явление и петля гистерезиса; остаточная деформация $\epsilon_{ост}$ линейных и сетчатых эластомеров. Факторы, влияющие на вклад высокоэластической $\epsilon_{вэл}$ и пластической $\epsilon_{пл}$ деформаций в общую величину $\epsilon_{ост}$. Спектр времен релаксации эластомеров. Релаксационные явления и сдвиг фаз между напряжением и деформацией при циклических деформациях. Принцип и практическое значение температурно-временной суперпозиции для прогнозирования механических свойств полимеров в экстремальных условиях. Факторы и температуры приведения, уравнение Вильямса-Ланделла-Ферри. Комплексный динамический модуль G эластомеров при циклических нагрузках; физический смысл действительной G' и мнимой G'' составляющих комплексного модуля G . Зависимость деформационных свойств полимеров от полярности, температуры, молекулярной массы, длины отрезков между узлами сшивки, степени растяжения полимера и характера наполнителей.

1.3.2. Тема: *"Деформация полимеров в стеклообразном состоянии"*

Процессы, происходящие в полимерах при охлаждении: уменьшение удельного объема, потеря поступательного движения сегментов макромолекул, снижение энтропии и деформируемости, повышение модуля упругости полимеров и др. Теории стеклования полимеров. **Кинетическая релаксационная теория перескока сегментов в процессе теплового движения**, вероятность перескоков сегментов и время их структурной релаксации. Условие и уравнение стеклования. **Теория локальных межмолекулярных связей - фиксации положений сегментов и макромолекул за счет локальных межмолекулярных взаимодействий** и ее применимость. **Статистическая термодинамическая теория Адама и Гиббса** снижения запаса тепловой энергии, гибкости сегментов и конформационной энтропии. Истинная температура стеклования. **Теория уменьшения свободного физического и геометрического объемов**, критические условия стеклования по теории свободного объема. Структурное и механическое стеклование. Зависимость температуры стеклования от структурных характеристик (молекулярной массы, химической природы, сетчатости, наличия добавок в полимерах и др.) полимера. **Вынужденно-эластическая деформация** стеклообразных по-

лимеров, возможные кривые “напряжение-деформация” стеклообразных полимеров, предел вынужденно-эластической деформации (*предел “холодного течения”*). Явление образования “шейки”, условия ее появления и характер изменения при растяжении. Снижение времени релаксации при деформации полимерных стекол; факторы, влияющие на время релаксации, предел текучести и энергию активации вынужденно-эластической деформации. **Явление хрупкости** и условия хрупкого разрушения полимерных стекол. Температура хрупкости, хрупкая прочность полимеров и их зависимость от структуры полимеров и характера внешних воздействий. Ползучесть и релаксация напряжения и деформации в стеклообразных полимерах.

1.3.3. Тема "**Необратимые деформации полимеров**"

Расплавы полимеров. Условия, основные признаки и общие закономерности необратимых деформаций (*течения*) полимеров. Механизм *течения* полимеров путем кооперативных перескоков сегментов макромолекул в свободные “дырки”. Специфика необратимых деформаций и возможные кривые течения расплавов полимеров. Ньютоновские, псевдопластичные, дилатантные и тиксотропные жидкости и законы их течения (*закон Ньютона, универсальный степенной закон Оствальда де Вила*) и их объяснение с позиций времен релаксации, разрушения структур и ориентации макромолекул в направлении сдвига. Понятия структурной вязкости, наибольшей и наименьшей ньютоновской вязкости и индекса течения расплава полимера. Универсальная температурно-инвариантная кривая и ее достоинства. Факторы, влияющие на температуру текучести и наибольшую ньютоновскую вязкость расплавов полимеров (*молекулярная масса, температура, режим нагружения, гибкость макромолекул, давление, наполнители, пластификаторы и др*). Высокоэластичекая деформация при течении расплавов полимеров и обусловленные ею специфические явления при переработке полимеров: *эффект Вайссенберга; Баррус-эффект; эффект “срыва струи”*. Технологические приемы для снижения негативных последствий высокоэластической деформации расплавов полимеров.

Растворы полимеров. Специфические особенности растворов полимеров. Признаки и свойства истинных растворов полимеров и коллоидных систем. Механизм растворения полимеров. Набухание как специфическая стадия растворения полимеров. Последствия набухания: *увеличение объема и массы полимера, развитие осмотического давле-*

ния, искажение формы, снижение прочности и растрескивание полимера. Разновидности набухания: межструктурное и внутрискруктурное, ограниченное и неограниченное. Количественные характеристики набухания. Явление контракции при набухании полимеров. Термодинамические условия самопроизвольного растворения полимеров: уменьшение свободной энергии системы ΔF и наличие термодинамического сродства молекул растворителя к макромолекулам полимера. Типы растворов полимеров (*разбавленные и концентрированные*); их признаки и характерные свойства. Зависимости вязкости концентрированных и разбавленных растворов полимеров от концентрации. Использование разбавленных растворов для определения среднечисловой, средневязкостной и среднемассовой молекулярных масс полимеров. Реология концентрированных растворов полимеров и сходство закономерностей их течения с закономерностями течения расплавов полимеров.

1.3.4. Тема "**Деформационно- прочностные свойства кристаллических полимеров**"

Кристаллизация как фазовый переход первого рода; изменение порядка в расположении элементов системы и плотности полимера при кристаллизации. Варианты упаковки макромолекул при кристаллизации. Условия и стадии гомогенного и гетерогенного механизма кристаллизации. Температурные зависимости скоростей зародышеобразования, роста кристаллов и суммарной скорости кристаллизации. Кинетическое уравнение (*уравнение Колмогорова- Авраами*) процесса кристаллизации и связь параметров уравнения со структурой полимеров и типом образующихся кристаллов. Влияние наполнителей, пластификаторов и др. добавок на скорость кристаллизации. Условия получения совершенных кристаллов полимеров. *Плавление* как процесс, обратный кристаллизации. Температура плавления полимеров, ее отличия и взаимосвязь с температурой кристаллизации. Сходство кривых "напряжение-деформация" кристаллических и аморфных полимеров и различия в молекулярном механизме процессов на каждой стадии деформирования. Явление "рекристаллизации" при деформировании кристаллических полимеров. Влияние степени кристалличности и размеров кристаллов на модуль упругости кристаллических полимеров; использование практических методов термообработки (*отжига и закалки*) для регулирования кристаллической структуры и прочности полимеров. Ориентационная вытяжка кристаллических и аморфных полимеров и ее влияние на морфологию и деформационно-прочностные свойства полимеров.

1.4. Тема "*Когезионная и адгезионная прочность полимеров*"

Понятие прочности и межмолекулярное взаимодействие как основа сплошности и прочности полимеров. Факторы, влияющие на прочность полимеров. Возможный (*когезионный, адгезионный*) характер разрушения полимеров. Количественные характеристики прочности материалов: предел прочности σ_p , максимальная относительная деформация ϵ_p , долговечность τ_p , статическая усталость, удельная работа деформации до разрыва A_p , ударная вязкость, разрывная длина нитей R , удельная работа адгезии и аутогезии и др. Зависимость прочности от температуры. Модели возможных механизмов разрушения ассоциатов макромолекул в полимерах (*путем разрыва связей межмолекулярного взаимодействия или путем разрыва химических связей*); влияние температуры на механизм разрушения. Различия значений теоретической и практической прочности полимеров; наличие дефектов в структуре и концентрация внутренних перенапряжений в вершинах дефектов как причина возникновения субмикротрещин и снижения реальной прочности полимеров. Статистическая природа распределения дефектов по степени их опасности и *статистическая теория* прочности реальных неориентированных полимеров. *Кинетическая (термофлуктуационная) теория* прочности Журкова и Александрова для ориентированных полимеров. Влияние действия внешних сил (*неравномерность нагружения, перенапряжения в вершинах микротрещин*), теплового и силового ангармонизма и неидеальности ориентации макромолекул в реальных полимерах на их долговечность и величину разрушающего напряжения. Уравнение долговечности Бартенева и характер зависимости долговечности от температуры и приложенного напряжения. *Теория хрупкого разрушения* полимеров (*теория Гриффита*), ее основные положения и границы применимости. Основные выводы, вытекающие из теории Гриффита с учетом термодинамического и термофлуктуационного факторов; диаграммы прочностных состояний реальных полимеров и их практическое значение. *Разрушение стеклообразных полимеров*. Особенности, механизм и стадии разрушения хрупких (*при $T < T_{хр}$*) и нехрупких (*при $T > T_{хр}$*) полимеров в стеклообразном физическом состоянии (*при $T < T_{ст}$*). *Разрушение полимеров в высокоэластическом состоянии*. Вязколокальный механизм разрушения (*при $T_c < T < T_{пл}$*) и его стадии. Проявление принципа температурно-временной суперпозиции при воздействии температуры и скорости нагружения на прочность эластомеров. Оценка области безопасных напряжений и удлинений для эласто-

меров (“огибающая разрывов”). **Разрушение кристаллических полимеров.** Вклад термофлуктуационного, атермического, релаксационного механизмов в процесс разрушения полимеров в различных физических и фазовых состояниях. Расчет долговечности и прочности полимеров в различных физических состояниях. **Специфические закономерности адгезионного разрушения.** Идентичность большинства температурно-скоростных зависимостей когезионного разрушения полимеров и адгезионного разрушения. Учет условий формирования адгезионного соединения (поверхности контакта S , числа n_i и величины энергии адгезионных связей U_i , температуры T , скорости нагружения v , диффузионных процессов, совместимости адгезива и субстрата и др. факторов) при оценке адгезионной прочности Ad . Работа адгезионного разрушения Ad многослойных материалов. **Разрушение полимеров при динамических нагрузках.** Понятие динамической усталости, усталостной прочности и утомления. Количественные характеристики динамической усталости и усталостной прочности; взаимосвязь между ними. Соотношения между прочностными характеристиками при статическом и динамическом режимах нагружения.

2. МЕТОДИКИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ ПО РАЗДЕЛУ «ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ»

Лабораторная работа № 1

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ И РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СШИВКИ»

Реактивы и материалы: Бензин - 100 см^3 (растворитель с плотностью $\rho = 0.7 \text{ г/см}^3$)

Образцы резины (вулканизата) разной степени вулканизации массой m_0 не более 1 г.

Приборы и оборудование: прибор Догадкина, представляющий собой U-образную стеклянную трубку, отградуированную с точностью до $0,01 \text{ см}^3$, имеющую краник в верхней части одного колена, а на другом колене - стеклянный шарик-резервуар с герметичной пробкой, снабженной крючком для закрепления образца вулканизата; весы аналитические, груша резиновая, пипетка, секундомер или часы.

Порядок выполнения работы:

У прибора Догадкина открывают краник и заливают растворитель (бензин), в котором будет проводиться набухание вулканизата. (*Набухание – это процесс проникновения молекул низкомолекулярной жидкости в среду молекул высокомолекулярных соединений, связанное с этим ослабление межмолекулярного взаимодействия, раздвижение звеньев, а затем и цепей макромолекул, что сопровождается увеличением объема и массы высокомолекулярного соединения.*) Жидкость заливается пипеткой до верхнего деления шкалы отградуированного колена прибора Догадкина (до нулевой отметки).

Образец вулканизата взвешивается на аналитических весах (исходная масса m_0) и подвешивается на крючок пробки прибора. Шарик-резервуар прибора закрывается пробкой так, чтобы его содержимое сообщалось с атмосферой (для этого отверстие в пробке необходимо совместить с отверстием резервуара). Затем при открытом кранике через трубку, надетую на другое колено прибора, с помощью резиновой груши осторожно вдувается воздух в таком количестве, чтобы поднимающийся столбик жидкости-растворителя заполнил шарик-резервуар и полностью покрыл образец вулканизата. После этого закрывают краник, а также поворотом пробки смещают отверстия и разобщают прибор с атмосферой. В этот момент засекается время и начинается отсчет общего времени набухания образца.

Через 5 мин от начала набухания открывают краник и медленным поворотом пробки совмещают отверстия пробки и резервуара (*сообщают прибор с атмосферой*). Растворитель опускается из шарика-резервуара в колена прибора, достигая некоторого деления ниже нулевой отметки. По шкале прибора замеряется объем растворителя, поглощенного образцом вулканизата в первые 5 мин.

Затем еще несколько раз производится заполнение резервуара до полного погружения образца, выдержка его под слоем растворителя и измерение поглощенного объема жидкости.

Продолжительность второй и последующих выдержек должна равняться 10, 15, 20, 30, 30, 30 мин, чтобы суммарное (*нарастающее*) время набухания образца составляло соответственно 5, 15, 30, 50, 80, 110, ... мин. Измерения заканчивают, когда прекращается поглощение растворителя образцом и достигается 2-3 неизменных результата.

Объем поглощенной жидкости V в см^3 после каждой выдержки находят по формуле

$$V = 2 h,$$

где h – количество поглощенного растворителя по показаниям одного колена прибора, см^3 ; 2 – число колен в приборе Догадкина.

По полученным результатам рассчитывают степень набухания α (в масс. %) вулканизата по уравнению

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100\% = \frac{V\rho}{m_0} 100\%,$$

где V - объем поглощенной жидкости, см^3 ; ρ - плотность растворителя (бензина), равная $0,7 \text{ г/см}^3$; m, m_0 - соответственно масса набухшего и исходного образцов вулканизата, г.

Результаты расчетов заносят в табл. 7.

Таблица 7. – Степень набухания вулканизата

Время набухания, мин	5	15	30	50	80	110	140	170
Степень набухания α , % масс								

По данным таблицы строится графическая зависимость степени набухания от времени $\alpha = f(t)$ и делается вывод о характере набухания.

Определив максимальный объем поглощенного растворителя V_∞ в состоянии равновесия, достигнутого в конце опыта, (*результат последнего замера*) рассчитывают объемную долю полимера φ в набухшем образце по формуле

$$\varphi = \frac{m_0 / \rho}{m_0 / \rho + V_\infty},$$

где ρ - плотность резины, которую принимаем равной $0,91 \text{ г/см}^3$;

V_∞ - объем растворителя, поглощенного в состоянии равновесия в конце опыта, см^3 ; m_0 - исходная навеска исследуемого полимера, г;

На основании полученных данных вычисляют среднюю молекулярную массу отрезков цепей \bar{M}_C между соседними узлами химической сшивки исследуемых сетчатых полимеров-вулканизатов.

Средняя молекулярная масса отрезков цепей \bar{M}_C определяется по уравнению Флори на основании взаимосвязи между параметром сетки \bar{M}_C и объемной долей полимера в набухшем образце φ

$$M_C = - \frac{\rho V_P (\varphi^{\frac{1}{3}} - \frac{\varphi}{2})}{\ln(1 - \varphi) + \varphi + \chi \varphi^2}$$

где φ - объемная доля полимера в набухшем образце ; V_p - парциальный мольный объем растворителя, см^3 (парциальный мольный объем растворителя рассчитывается по молекулярной массе и плотности октана, допуская, что усредненная молекулярная масса смеси углеводородов в бензине \sim равна молекулярной массе октана); χ - параметр взаимодействия полимера и растворителя (параметр Флори-Хаггинса), равный $\sim 0,40$ для системы смесь углеводородов (бензин) - резина на основе синтетического каучука бутадиенового.

Рассчитав M_c , определяют число составных звеньев n_c , заключенных в отрезках между узлами сшивки (*степень полимеризации отрезков между узлами сшивки*), допуская, что исследуемый образец резины получен вулканизацией бутадиенового каучука.

Требования к отчету:

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы по пунктам, которые указаны ***во введении***.
2. Привести краткую методику работы, формулы и требуемые расчеты.
3. Отразить основные свойства и области применения резин.
4. Привести чертеж прибора Догадкина.
5. Построить график зависимости $\alpha = f(t)$ (*кривую набухания*).
6. На основании кривой набухания и выявленных структурных параметров вулканизата φ , M_c , n_c дать характеристику процессу набухания и сделать выводы о густоте сшивки образца.

Лабораторная работа № 2

«ИЗУЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ РЕЗИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПО РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ»

Реактивы и материалы: Образцы резин в виде пластины или ленты толщиной 1-2 мм.

Приборы и оборудование: Динамометр с диапазоном измерений от 0 до 6000 г; секундомер или часы; линейка; штангенциркуль или толщиномер; штатив высотой не менее 1 м, снабженный двумя лапками –держателями.

Порядок выполнения работы:

Из пластины вулканизированной резины толщиной $\sim 1-2$ мм вырезают 3 образца в виде полоски шириной 1 см и длиной 20-25 см (или

двусторонние лопаточки по ГОСТ 270-75, образцы типа Б). На концах полосок делают петли для закрепления на крючке динамометра и держателя штатива и образцы нумеруют.

В середине образцов размечают рабочий участок длиной $l_0=25$ мм. Измеряют толщину и ширину рабочего участка образцов штангенциркулем не менее трех раз и записывают наименьшее значение в мм.

Затем один конец первого образца резины закрепляют вверху штатива на крючке (*или в зажиме*) динамометра, а нижний конец быстро растягивают вниз и зацепляют за нижний держатель штатива так, чтобы показание стрелки динамометра было не менее 4000 г.

В этот момент включают секундомер и фиксируют показание стрелки динамометра. Оно отражает исходное значение внешнего усилия P_0 , приложенного к образцу, и соответственно значение противодействующей силы, возникающей в образце.

Затем записывают текущие показания стрелки динамометра P_t :

- в течение первой минуты - через каждые 15 с;
- в течение последующих 5 минут - через каждую минуту;
- в течение последних минут – через каждые 2 минуты.

Измерения заканчивают, когда перестают изменяться показания динамометра.

В конце испытания, не снимая образца с прибора, измеряют и записывают достигнутую в растянутом состоянии равновесную длину рабочего участка между метками образца l_∞ .

Аналогично испытывают остальные образцы резины.

Все исходные и полученные данные сводят в табл. 8.

Таблица 8. – Результаты эксперимента

Показатель	Образец		
	1	2	3
Толщина (<i>наименьшее значение</i>) b , мм			
Ширина (<i>наименьшее значение</i>) h , мм			
Площадь поперечного сечения S , мм ²			
Исходная длина рабочего участка l_0 , мм			
Температура испытаний, K			
Плотность резины ρ , кг/м ³			
Усилие по показаниям прибора, г.с :			
начальное P_0			
текущие в момент времени от начала опыта:			
P_{15}			

Окончание табл. 8

<p> P 30 P 45 P 60 P 120 P 180 P 240 <u>и т.д.</u> Условно-равновесное усилие в конце опыта P_∞, г.с. Равновесная длина рабочего участка, l_∞, мм Условно- равновесное напряжение, σ_∞, Н/м² Густота сетки, N_с, 1/м³ Молекулярная масса участка цепи между узлами сшивки, M_с, у.е. (г/моль) </p>			
--	--	--	--

По полученным данным строят график зависимости усилия (*и соответственно внутренней противодействующей силы*) **P** от времени выдержки. Из графика находят время релаксации **τ** при данной температуре опыта (*время установления равновесия после приложения нагрузки к образцу*).

Экстраполируя линейную часть кривой, когда усилие достигает постоянной величины (**P=const**), на ось усилия **P**, находят равновесное усилие **P**_∞ в г.с. и затем рассчитывают равновесное напряжение в образце **σ**_∞ по формуле

$$\sigma_{\infty} = \frac{P_{\infty} \cdot 9,81 \cdot K}{S \cdot 10^{-6}} \text{ (Н / м}^2\text{)},$$

где **S**= **b** · **h** – площадь поперечного сечения образца, мм²;
K – поправка к показаниям прибора, равная 0,95.

Наиболее информативными характеристиками структуры сетчатых полимеров являются:

1. Число отрезков молекулярных цепей, заключенных между двумя соседними узлами трехмерной сетки, приходящееся на единицу объема – **N**_с (*величина, характеризующая степень поперечного сшивания вулканизата*);

2. Средняя масса отрезка молекулярной цепи (M_C), заключенного между двумя соседними узлами трехмерной сетки в г/моль или в углеродных единицах.

Расчеты N_C и M_C проводят по следующим формулам Уолла, которые удовлетворительно описывают деформацию эластомеров в области малых и средних деформаций:

$$\sigma_{\infty} = N_C \rho k T \left(\lambda_{\infty} - \frac{1}{\lambda_{\infty}^2} \right); \quad \sigma_{\infty} = \frac{\rho R T}{M_C} \left(\lambda_{\infty} - \frac{1}{\lambda_{\infty}^2} \right),$$

где σ_{∞} - условное внутреннее напряжение одноосной деформации, рассчитанное на начальное сечение образца, Н/м²;

N_C – число отрезков молекулярных цепей, заключенных между двумя соседними узлами трехмерной сетки, приходящееся на 1 м³;

k – постоянная Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/°С;

T – температура, К;

λ - относительная равновесная длина образца под нагрузкой ;

ρ - плотность резины, кг/ м³;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль· К;

M_C – усредненная масса отрезка молекулярной цепи, лежащего между последовательно расположенными узлами трехмерной сетки, кг/моль.

Требования к отчету:

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы по пунктам, которые указаны ***во введении***.
2. Привести краткую методику работы, формулы и требуемые расчеты.
3. Изобразить схему установки.
4. Построить график зависимости $P = f(t)$ (*кривую релаксации напряжения*).
5. На основании кривой релаксации напряжения и выявленных структурных параметров резины M_C , N_C сделать выводы о характере процесса релаксации, размере цепей между узлами сшивки и густоте сшивки образца.

Лабораторная работа № 3

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ»

Реактивы и материалы: Образцы полиэтилена в форме лопаточек по ГОСТ 11262-80 толщиной 1-3 мм.

Приборы и оборудование: разрывная машина типа ИР-5006-5,, штангенциркуль или микрометр; линейка; термощкаф с диапазоном регулируемых температур 0 - 100 °С; термометры ртутные с диапазоном измерения температуры 0 - 100 °С.

Порядок выполнения работы:

Для испытаний на растяжение эластичных термопластов, какими являются полиэтилен, пластифицированный поливинилхлорид и др., необходимо применять лопаточки по ГОСТ 11262-80, форма которых изображена на рис. 1, а размеры приведены в табл. 9.

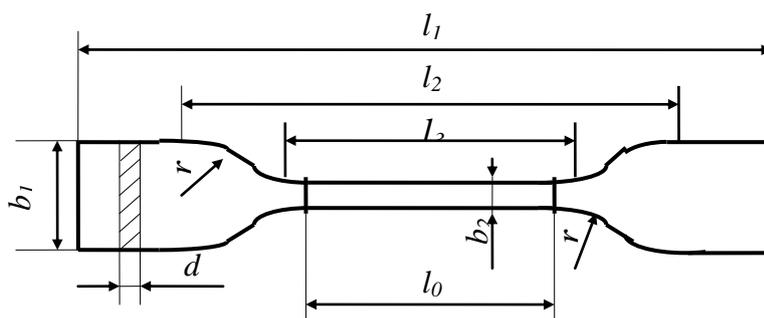


Рис. 1 Тип лопаточки из эластичных термопластов для испытаний на растяжение

Лопаточки вырубают с помощью штанцевого вырубного ножа и механического прессы по инструкции, приложенной к механическому прессу. Максимально допустимая толщина лопаточек не должна превышать 3 мм. Для выполнения данной лабораторной работы необходимы 8 лопаточек, вырубленных параллельно оси ориентационной вытяжки. Образцы - лопаточки должны иметь ровную гладкую поверхность, без вздутий, сколов, трещин, раковин и других видимых дефектов.

Все образцы испытывают на растяжение при скорости деформации (скорости раздвижения подвижного зажима разрывной машины) - 100 мм/мин. Предел измерений по шкале усилия **P** разрывной машины от 0 до 500 Н.

Таблица 9. – Размеры лопаточек по ГОСТ 11262-80

Параметр	Размер
Общая длина l_1 , мм, <i>не менее</i>	115
Расстояние между метками, определяющими положение кромок зажимов на образце l_2 , мм	80 ± 5
Длина рабочей части l_3 , мм	33 ± 1
Расчетная длина l_0 , мм	25 ± 1
Ширина головки b_1 , мм	25 ± 1
Ширина рабочей части b_2 , мм	$6 \pm 0,4$
Толщина d (от 1 до 3 мм)	$2 \pm 0,2$
Большой радиус закругления r , мм	25 ± 1
Малый радиус закругления r , мм	$14 \pm 0,5$

Зажимы машины обеспечивают надежное крепление образцов, не вызывая их разрушения в месте крепления. Разрывная машина обеспечивает измерение нагрузки при растяжении образца с погрешностью не более 1 % от измеряемой величины.

Разрывная машина снабжена блоками автоматической регистрации усилия P и относительной деформации ϵ : текущих и в момент разрушения образца.

Предварительные операции до начала испытаний на растяжение:

На рабочей части всех лопаточек стеклографом или мягким цветным карандашом наносят две риски, ограничивающие начальную расчетную длину l_0 . Метки наносят так, чтобы они не ухудшали качество самих образцов и не вызвали разрыв в местах меток. Образцы нумеруют. Микрометром или штангенциркулем измеряют толщину и ширину в пределах расчетной части l_0 всех образцов в трех местах: в середине и на расстоянии 5 мм от меток. Рассчитывают средние арифметические значения ширины b_2 , толщины d и вычисляют начальную площадь поперечного сечения образцов A_0 . Образцы, у которых минимальное и максимальные значения b_2 и d различаются более чем на 0,2 мм, не испытываются.

Первую пару лопаточек термостатируют в термошкафу при температуре 30-40⁰С; вторую пару – при температуре 45-50⁰С и третью пару - при температуре 55-60⁰С в течение 30 мин до начала испытаний. Две лопаточки выдерживают при комнатной температуре. Фактические зна-

чения температуры определяют по показаниям термометров, помещенных в термошкафы и установленных в лаборатории.

Испытания каждой лопаточки проводят согласно инструкции к разрывной машине до наступления разрушения образца. Закрепляют лопаточки в зажимах испытательной машины по меткам l_2 , чтобы совпадали между собой продольные оси образца с направлением движения подвижного зажима.

Указатели на шкале усилия P устанавливают в положение 0 ручками грубой и точной настройки. Равномерно затягивают зажимы и нажимают кнопку “ПУСК” разрывной машины.

После разрушения образца нажимают красную кнопку “СТОП” и останавливают движение подвижного зажима разрывной машины.

По шкале блока регистрации усилия (силомера) фиксируют нагрузку P , действующую на образец в момент разрушения образца P_p .

Ослабляют зажимы разрывной машины и убирают испытанный образец. Измеряют линейкой длину расчетной части лопаточек, достигнутой в момент разрушения образца l_p .

Нажимают кнопку “ПУСК” и сближают зажимы разрывной машины на расстояние, требуемое для закрепления и испытания следующего образца.

Аналогично проводят испытание остальных образцов, термостатированных при температурах $\sim 40, 50$ и 60 °С.

Обработка результатов:

По полученным результатам измерений рассчитывают следующие деформационно-прочностные характеристики:

- *Относительное удлинение* при разрыве ϵ_p в %:
$$\epsilon_p = \frac{\Delta l_p}{l_0} \cdot 100,$$
- *Прочность при разрыве* σ_p , МПа:
$$\sigma_p = \frac{P_p}{A_0},$$

где Δl_p - изменение расчетной длины образца в момент разрушения, мм;

l_0, l_p , - расчетная длина образца начальная и в момент разрушения, мм;

P_p – растягивающее усилие, действующее на образец в момент разрушения, Н.

Результаты испытаний и расчетов для каждого из образцов вносят в табл. 10.

Таблица 10. - Результаты определения деформационно-прочностных свойств лопаточек из полиэтилена

Температура, К	Площадь A_0 , мм ²	Начальная расчетная длина l_0 , мм	Расчетная длина в момент разрушения l_p , мм	Удлинение Δl_p , мм	Относ. деформ. при разрушении ε_p , %	Усилие P_p , Н	Прочность при разрыве σ_p , МПа	$\ln \sigma_p$	1/T	Энергия активации процесса разрушения U_p
293										
313										
323										
333										

Согласно работам ученых Гуля В.Е. и Кулезнева В.Н. при неизменности структуры полимера в условиях испытаний разрушающее напряжение σ_p изменяется с ростом температуры по уравнению

$$\sigma_p = \sigma_0 \cdot e^{\frac{U_p}{R \cdot T}},$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры;

R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

T – температура испытаний, К;

U_p – энергия активации процесса разрушения материала, Дж/моль.

В логарифмических координатах данное уравнение имеет вид линейной зависимости $\ln \sigma_p$ от обратной $1/T$ температуры :

$$\ln \sigma_p = \ln \sigma_0 + \frac{U_p}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

По величинам прочности образцов полиэтилена при разрыве σ_p , полученным в данной работе при различных температурах, строят график зависимости логарифма σ_p от обратной температуры $1/T$:

$\ln \sigma_p = f(1/T)$. По тангенсу угла наклона прямой находят энергию активации процесса разрушения U_p на основании уравнения

$$\sigma_p = \sigma_0 \cdot e^{U/RT}.$$

Требования к отчету:

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы по пунктам, которые указаны **во введении**.
2. Привести краткую методику работы, формулы и требуемые расчеты. Дать полную характеристику испытуемого материала и лопаточек, их чертеж и размеры.
3. Изобразить *рисунок* и описать принцип работы разрывной машины; указать пределы измерений и точность используемых приборов;
4. Построить график зависимости $\ln \sigma_p = f(1/T)$ и определить значение энергии активации процесса разрушения полиэтилена ΔU_p .
5. На основании кривой релаксации напряжения и выявленных структурных параметров резины M_c, N_c сделать выводы о характере процесса релаксации, размере цепей между узлами сшивки и густоте сшивки образца.
6. Сравнить полученные деформационно-прочностные и активационные характеристики полиэтилена с литературными данными.

Лабораторная работа № 4

«ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ»

Реактивы и материалы: Поливиниловый спирт (ПВС) – не менее 10 г;

Вода дистиллированная – 500-700 см³.

Приборы и оборудование: Колбы мерные на 100 см³ (1 шт.); колбы мерные на 25 см³ (4 шт.); пипетки на 5,10,15,20 см³ или мерный цилиндр или мерная пробирка (1 шт.); часовое стекло (1 шт.); воронка стеклянная (1 шт.); вискозиметр Оствальда или Убеллоде* с диаметром капилляра 0,5–0,8 мм (1 шт.); термостат, снабженный контактным термометром и термореле (1 шт.); термометр ртутный или спиртовой с диапазоном измерения температуры 0-100 °С (1 шт.); секундомер (1 шт.); колба Бунзена (1 шт.); воронка Бюхнера (1 шт.); груша резиновая (1 шт.); фильтр бумажный.

* Капиллярный вискозиметр подбирают с объемом шарика 1-2 см³ так, чтобы время истечения чистого растворителя из него находилось в пределах 100 – 200 с.

Порядок выполнения работы:

Для определения молекулярной массы \bar{M}_n полимеров вискозиметрическим методом пользуются формулой Марка-Хувинка-Куна. Она

отражает взаимосвязь между характеристической вязкостью $[\eta]$ растворов полимеров и их средневязкостной молекулярной массой:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_\eta^\alpha,$$

где K и α - константы для изучаемой системы полимер - растворитель при определенной температуре, которые приводятся в справочной литературе. Показатель α называют коэффициентом набухания, который отражает термодинамическое сродство полимера и растворителя. Его величина обычно колеблется в пределах 0,5-0,8.

Приведенная выше формула справедлива лишь для полимеров линейной конфигурации.

Применительно к поливинилового спирту (растворитель – вода; температура 20 °С) уравнение Марка-Хувинка-Куна имеет вид:

$$[\eta] = 8,86 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_\eta^{0,72}.$$

Чтобы определить характеристическую вязкость $[\eta]$ раствора ПВС в воде необходимо выполнить следующие операции:

1. Приготовить несколько растворов ПВС различной концентрации.
2. Определить абсолютные вязкости (коэффициенты вязкости) чистого растворителя η_0 и каждого из приготовленных растворов η_i .

Измерение абсолютной вязкости проводят в капиллярном вискозиметре Оствальда с использованием уравнения Пуазейля, которое выведено из уравнения Ньютона

$$\mathcal{Q} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot l} \cdot \tau.$$

Относительно η оно имеет вид

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \mathcal{Q} \cdot l} \cdot \tau,$$

где \mathcal{Q} - количество жидкости, протекающей через капилляр за время τ ; r и l – соответственно радиус и длина капилляра; ΔP – разность давлений на концах капилляра.

При использовании одного и того же капилляра выражение $\frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \mathcal{Q} \cdot l}$ представляет собой постоянную величину K , которая называется константой вискозиметра. Тогда абсолютная вязкость жидкости η будет пропорциональна только времени истечения τ одного и того же объема жидкости из капилляра $\eta = K \cdot \tau$.

Таким образом, **определение абсолютной вязкости** растворителя (воды) и растворов ПВС в воде **сводится к измерению** секундомером **времени их истечения из капилляра** при одной и той же температуре.

3. После нахождения значений абсолютной вязкости необходимо рассчитать относительные вязкости $\eta_{отн.}$ растворов по формуле

$$\eta_{отн\ i} = \eta_i / \eta_0 = \tau_i / \tau_0.$$

Относительная вязкость показывает во сколько раз возрастает вязкость растворителя при введении в него различного количества полимера.

4. По величинам абсолютной вязкости растворов и абсолютной вязкости воды нужно найти также удельные вязкости растворов

$$\eta_{уд.\ i} = (\eta_i - \eta_0) / \eta_0 = (\tau_i - \tau_0) / \tau_0 = \eta_{отн\ i} - 1.$$

Удельная вязкость $\eta_{уд}$ показывает прирост вязкости растворов по сравнению с вязкостью чистого растворителя вследствие введения в него полимера и увеличения его концентрации.

5. Путем деления значений удельных вязкостей $\eta_{уд.\ i}$ на соответствующие концентрации растворов C_i следует определить приведенные вязкости растворов ПВС в воде $\eta_{прив\ i} = \eta_{уд.\ i} / C_i$.

Известно, что приведенная вязкость растворов $\eta_{прив\ i}$ линейно возрастает с увеличением концентрации C_i растворов полимеров (рис. 2). По полученным в работе данным необходимо построить графическую зависимость $\eta_{прив\ i}$ от C_i и проэкстраполировать ее к нулевой концентрации.

Зависимость приведенной вязкости растворов ПВС от концентрации растворов

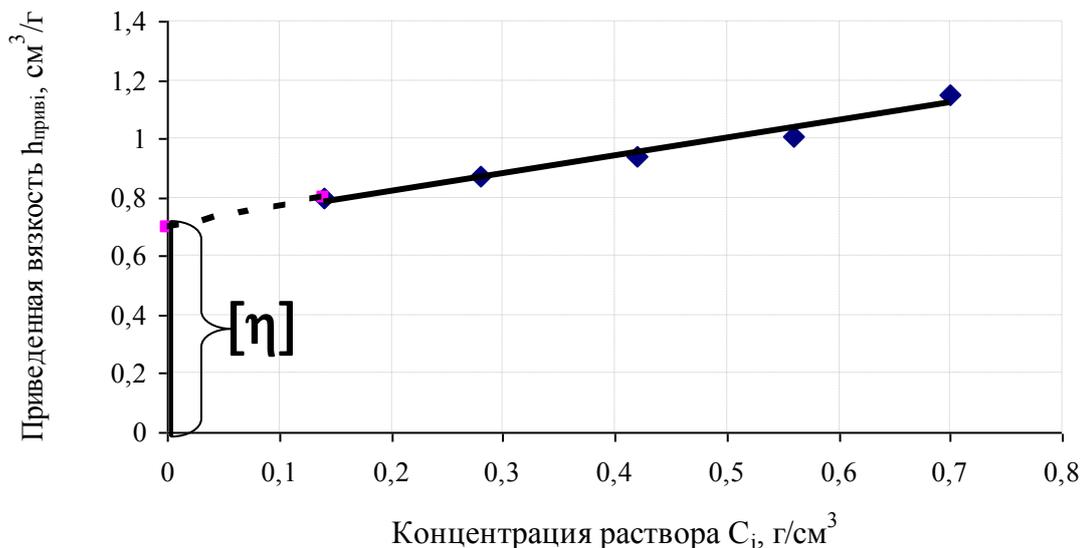


Рис. 2

Характеристической вязкостью будет являться предельное значение приведенной вязкости при концентрации раствора, стремящейся к нулю:

$$[\eta] = (\eta_{\text{вд. } i} / C_i)_{C \rightarrow 0} = (\eta_{\text{прив } i})_{C \rightarrow 0}$$

или иначе величина отрезка, отсекаемого экстраполированной прямой на оси ординат.

После определения характеристической вязкости $[\eta]$, подставляя ее значение в уравнение Марка-Хувинка-Куна, вычисляют средневязкостную молекулярную массу \bar{M}_η поливинилового спирта.

Приготовление растворов

Растворы ПВС различной концентрации готовят следующим образом:

Навеску поливинилового спирта, заданную преподавателем, взвешивают на аналитических весах и переносят в мерную колбу емкостью 100 см³. Добавляют в колбу небольшое количество дистиллированной воды и растворяют навеску на водяной бане при температуре 65 – 70 °С. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и доводят объем до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы тщательно перемешивают и фильтруют на воронке Бюхнера.

Путем разбавления приготовленного исходного раствора готовят растворы ПВС меньших концентраций. Концентрацию исходного и приготовленных растворов выражают в г/100 см³.

Для этого от исходного раствора отбирают последовательно 5, 10, 15 и 20 см³, вносят их в четыре мерные колбы емкостью 25 см³ и доводят содержимое мерных колб до метки дистиллированной водой.

Концентрация получаемых растворов C_i рассчитывается по формуле

$$C_i = \frac{V_i \cdot C_n}{25},$$

где C_n - концентрация исходного раствора, г/100 см³;

V_i – объем аликвот, взятых от исходного раствора для разбавления, см³; 25 – объем получаемых разбавленных растворов (объем мерных колб, в которых производят разбавление), см³.

Таким образом, получают пять растворов для измерения вязкости, включая исходный раствор.

Измерение абсолютной вязкости растворов

Капиллярный вискозиметр представляет собой U – образную трубку, имеющую в нижней части резервуар емкостью ~ 8 см³. Одно колено вискозиметра большого диаметра, в другое впаян капилляр диа-

метром 0,5 – 0,8 мм. В верхней части капилляра имеются два шарика, расположенных друг над другом. Под нижним шариком и между шариками нанесены метки. Они ограничивают постоянный объем жидкости, протекающей через капилляр при испытаниях. На боковой отвод капилляра прикрепляют резиновую трубку. Через нее с помощью резиновой груши заполняют капилляр и шарики вискозиметра выше верхней метки (приблизительно на $\frac{1}{2}$ объема верхнего шарика).

Сначала вискозиметр промывают чистым растворителем – водой. Для этого в резервуар через широкое колено заливают $\sim 4 - 5 \text{ см}^3$ дистиллированной воды. Затягивая воду резиновой грушей в верхний шарик и спуская ее, трижды промывают капилляр и измерительные шарик.

После промывки воду сливают, заливают в резервуар новую порцию воды для определения времени истечения чистого растворителя τ_0 .

Вискозиметр помещают в термостат и выдерживают при температуре $(20,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 – 15 мин. Заполняют капилляр выше верхней метки, отсоединяют резиновую грушу и засекают секундомером время, в течение которого вода, находящаяся между метками, вытечет через капилляр. Для этого включают секундомер в момент прохождения мениска жидкости через верхнюю метку и выключают при прохождении нижней метки.

Измерения проводят 3- 5 раз, вычисляют и записывают в таблицу среднее значение времени истечения τ_0 . Результаты параллельных измерений, отличающиеся от остальных более чем на 0,2 с, отбрасываются и вместо них проводятся дополнительные измерения.

Определив время истечения чистого растворителя, его сливают из капилляра, а остатки выдавливают грушей.

Вискозиметр заполняют раствором ПВС наименьшей концентрации. Сначала проводят трехкратную промывку вискозиметра, а затем трех- или пятикратное измерение времени истечения раствора τ_1 аналогично измерениям, выполненным на дистиллированной воде.

Далее таким же образом определяют время истечения остальных растворов ПВС в воде.

В заключение вискозиметр вновь трехкратно промывают дистиллированной водой и вторично измеряют время истечения чистого растворителя – воды. Среднее значение времени истечения дистиллированной воды в конце измерений не должно отличаться от аналогичного значения в начале измерений более чем на 0,3 с. ***В противном случае вискозиметр тщательно промывают и повторяют все измерения.***

Полученные результаты измерений и расчетов вносят в таблицу.

Таблица 11. – Данные вискозиметрических испытаний.

Концентрация исследуемого раствора, C_i , г/100 см ³	Среднее время истечения		Вязкость		
	дистиллированной воды, τ_0 , с	исследуемых растворов, τ_i , с	Относительная, $\eta_{отн\ i}$	Удельная, $\eta_{уд. i}$	Приведенная, $\eta_{прив\ i} = \eta_{уд. i} / C_i$, 100 см ³ /г
0					
$C_1 =$					
$C_2 =$					
$C_3 =$					
$C_4 =$					
$C_5 =$					

По полученным данным строят графическую зависимость приведенной вязкости $\eta_{прив\ i}$ от концентрации раствора $\eta_{прив\ i} = f(C_i)$ и находят значение характеристической вязкости $[\eta]$ (см. рис 2).

Молекулярную массу поливинилового спирта рассчитывают по формуле:

$$[\eta] = 8,86 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_\eta^{0,72}.$$

Требования к отчету:

1. Заготовку отчета оформить заранее, дав в ней ответы по пунктам, которые указаны **во введении**.
2. Привести краткую методику работы, формулы и требуемые расчеты.
3. Отразить основные свойства и области применения поливинилового спирта.
4. Привести рисунок вискозиметра.
5. Построить график зависимости $\eta_{прив\ i} = f(C_i)$, определить значение характеристической вязкости $[\eta]$ и молекулярной массы ПВС.
6. Сравнить найденное значение молекулярной массы ПВС с литературными данными.

Примечание. Построение графика и определение молекулярной массы можно выполнить с использованием программы Excel или других прикладных программ ПЭВМ.

Министерство образования Российской Федерации (РФ)

Уральский государственный лесотехнический университет (УГЛТУ)

Кафедра технологии переработки пластических масс (ТППМ)

О Т Ч Е Т

о лабораторной работе № "....."
наименование работы

по дисциплине "Химия и физика полимеров"

Студент ИЭФ – 31

М.В. Купцова

Преподаватель

Т.С. Выдрина

Екатеринбург 2002

Содержание

Введение.....	3
Рекомендуемая литература	4

Часть первая

1. Содержание основных тем по разделу «ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ».....	5
1.1. Тема «Введение и основные понятия в химии и физике полимеров».....	5
1.2. Тема «Структура полимеров».....	6
1.3. Тема «Методы получения полимеров».....	7
1.3.1. Тема «Радикальная полимеризация».....	7
1.3.2. Тема «Ионная полимеризация».....	8
1.3.3. Тема «Сополимеризация».....	9
1.3.4. Тема «Ступенчатые методы синтеза».....	9
1.4. Тема «Технические способы проведения полимеризации и поликонденсации».....	10
2. Методики лабораторных работ по разделу «ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ»	10
Лабораторная работа № 1 «Получение поливинилацетата методом радикальной полимеризации в растворе».....	10
Лабораторная работа № 2 «Изучение кинетики радикальной полимеризации стирола в блоке».....	12
Лабораторная работа № 3 «Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой и анализ состава сополимера».....	15
Лабораторная работа № 4 «Получение линейных полиэфиров поликонденсацией фталевого ангидрида и этиленгликоля»....	19
Лабораторная работа № 5 «Получение эластичного пенополиуретана методом ступенчатой полимеризации».....	22

Часть вторая

1. Содержание основных тем по разделу «ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ»..	24
1.1. Тема "Межмолекулярное взаимодействие и надмолекулярная структура полимеров"	24
1.2. Тема "Физические состояния полимеров"	25
1.3. Тема "Механические свойства и основные виды деформации полимеров"	25
1.3.1. Тема "Деформация полимеров в высокоэластическом состоянии"	25

1.3.2. Тема: "Деформация полимеров в стеклообразном состоянии".....	27
1.3.3. Тема "Необратимые деформации полимеров".....	28
1.3.4. Тема " Деформационно- прочностные свойства кристаллических полимеров".....	29
1.4. Тема "Когезионная и адгезионная прочность полимеров" ...	30
2. Методики лабораторных работ по разделу «ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ».....	31
Лабораторная работа № 1 «Определение степени набухания вулканизатов и расчет параметров сшивки».....	31
Лабораторная работа № 2 «Изучение релаксации напряжения резины и определение структурных характеристик по релаксации напряжения».....	34
Лабораторная работа № 3 «Определение деформационно- прочностных свойств полиэтилена при растяжении и оценка энергии активации процесса разрушения».....	38
Лабораторная работа № 4 «Определение молекулярной массы поливинилового спирта вискозиметрическим методом».....	42
Образец титульного листа.....	48

