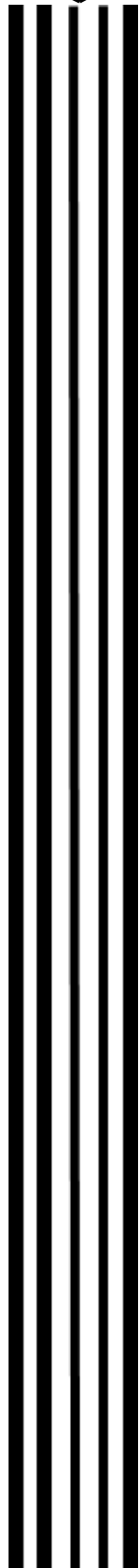
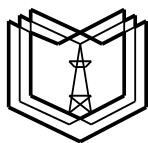


**Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации**

**Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский государственный энергетический университет»**



**ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

**Практикум**

**Казань  
2021**

УДК 691.17:544.2

ББК 38.36

Ф50

**Ф50      Физико-химия и технология органических полимерных материалов:** практикум / сост.: Р. О. Сироткин, С. А. Горявина. – Казань: КГЭУ, 2021. – 27 с.

Содержит описание двух лабораторных работ по дисциплине «Физико-химия и технология органических полимерных материалов».

Предназначен для обучающихся по образовательной программе направления подготовки 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов, направленность (профиль) «Материаловедение и технология материалов».

**УДК 691.17:544.2**

**ББК 38.36**

## ВВЕДЕНИЕ

Сегодня известно более десяти миллионов индивидуальных природных и синтетических химических соединений, при этом доля химических высокомолекулярных соединений является подавляющей (98,65 %) в сравнении с органическими низкомолекулярными (1,31 %) и неорганическими неполимерными соединениями (0,04 %). В мире свыше 90 % объема потребностей человечества в материалах различного назначения удовлетворяется именно полимерными материалами и лишь около 3 % по объему и 13 % по массе составляет доля металлических материалов. Все это с учетом специфики свойств приводит ко все большему изменению соотношения в пользу полимерных материалов, мировое производство которых удваивается примерно каждые десять лет. Материалы на основе полимеров вытесняют металлы в авиа- и космической технике, электро- и теплоэнергетике и многих других отраслях. При этом роль гибридных и композиционных материалов, включая наноструктурированные, все более возрастает.

Полимерные материалы и изделия из них нашли самое широкое применение в энергетике благодаря высокой удельной прочности, химической и износостойкости, эластичности, электроизоляционным и другим ценным свойствам. Основными типами полимерных материалов, используемыми в промышленности (в том числе в энергетике) и в быту, являются материалы на основе органических полимеров: пластические массы, резины, волокна, лаки, краски, клеи, а также материалы на основе неорганических полимеров.

Знание особенностей структуры и свойств полимеров и материалов на их основе должно помочь студентам в более глубоком понимании причин использования полимеров в качестве конструкционных и функциональных материалов в машинах и конструкциях, в том числе связанных с производством и распределением тепловой и электрической энергии.

Лабораторный практикум является необходимой составной частью учебно-методического комплекса по дисциплине «Физико-химия и технология органических полимерных материалов».

Целью издания лабораторного практикума является практическое изучение особенностей структуры и свойств органических полимерных материалов и, в частности, освоение методики определения их молекулярной массы и механических свойств.

Структура лабораторных работ, входящих в состав данного практикума, следующая:

- краткие теоретические сведения;
- рабочее задание;
- ход работы;
- контрольные вопросы;
- рекомендуемая по теме лабораторной работы литература.

По каждой лабораторной работе оформляется отчет, который должен содержать:

- название выполняемой работы и цель;
- перечень оборудования и образцов, используемых при выполнении лабораторной работы;
- методику выполняемой работы (кратко);
- результаты эксперимента;
- выводы.

## Лабораторная работа № 1

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Цель работы** – изучить особенности понятия «молекулярная масса» применительно к полимерам и освоить методику определения молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом.

**Оборудование:** колбы с притертыми пробками емкостью 25 мл, градуированная пипетка емкостью 5 мл с делениями по 0,2 мл, вискозиметр, термостат, секундомер.

**Рекомендуемая литература:** [1–5; 8–11; 12–14; 16, 17].

#### Краткие теоретические сведения

Физические свойства и характеристики полимеров (плотность, температуры размягчения, плавления и стеклования, твердость и эластичность, растворимость, вязкость) зависят от их химического строения, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, наличия низкомолекулярных примесей и модифицирующих добавок.

Полимеры одинакового химического строения, полученные в разных условиях, могут отличаться по физико-механическим свойствам, так как они неоднородны по молекулярной массе. Определение этих свойств позволяет сделать выводы о строении полимеров, их молекулярной массе, молекулярно-массовом распределении и подобрать условия переработки.

Понятие «молекулярная масса» применительно к высокомолекулярным соединениям ограничивается следующими обстоятельствами: во-первых, молекулярная масса – это некая усредненная характеристика, применимая только к линейным или разветвленным макромолекулам. Во-вторых, для «сшитых» ковалентными связями полимеров понятие «молекулярная масса» вообще теряет смысл, так как кусок пространственно сшитого материала (например, эбонита, резины, кристалл алмаза) – это, по сути, одна макромолекула, а точнее – полимерное тело. В отличие от низкомолекулярных веществ, в любом образце полимера содержатся макромолекулы разной длины (исключение – монодисперсный полимер), т. е. имеющие

различное количество звеньев и, следовательно, разную молекулярную массу. Неоднородность по молекулярной массе называется полидисперсностью (полимолекулярностью). Полидисперсность является следствием статистического характера реакций, протекающих при образовании макромолекул полимера.

Различают среднечисловую, среднемассовую и средневязкостную молекулярную массу полимеров.

Среднечисловая (среднечисленная) или среднеарифметическая молекулярная масса  $M_n$  представляет собой суммарную массу всех молекул в образце, отнесенную к общему числу молекул:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}, \quad (1.1)$$

где  $N_i$  – числовая доля молекул с молекулярной массой  $M_i$ .

Среднемассовая (средневзвешенная) молекулярная масса  $M_w$ :

$$M_w = \sum w_i M_i, \quad (1.2)$$

где  $w_i$  – массовая доля молекул с молекулярной массой  $M_i$ :

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}, \quad (1.3)$$

где  $N_i M_i$  – масса всех молекул, имеющих молекулярную массу  $M_i$ ;  $\sum N_i M_i$  – масса всех молекул в образце полимера.

Зависимость массовой доли от молекулярной массы называется молекулярно-массовым распределением (ММР).

Средневязкостная молекулярная масса  $M_v$  измеряется методами вискозиметрии и определяется как

$$M_v = \left[ \sum w_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha}, \quad (1.4)$$

где  $\alpha$  – константа.

При  $\alpha = 1$  средневязкостная и среднемассовая молекулярные массы равны.

Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимеров в широкой области значений молекулярных масс. Этот метод является косвенным и требует определения констант в уравнении, выражающем зависимость вязкости от молекулярной массы по уравнению Марка – Хаувинка – Куна.

Для определения вязкости раствора полимера измеряют время истечения  $t_0$  и  $t$  равных объемов растворителя и раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре. Концентрацию раствора ( $C$ ) обычно выражают в граммах на 100 мл растворителя; для измерения вязкости используют растворы с концентраций менее 1 г/100 мл.

Относительная вязкость ( $\eta_{\text{отн}}$ ) представляет собой отношение времени истечения раствора полимера к времени истечения растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = t/t_0. \quad (1.5)$$

Удельной вязкостью ( $\eta_{\text{уд}}$ ) называют отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta_C - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн}} - 1, \quad (1.6)$$

где  $\eta_C$  – вязкость раствора полимера определенной концентрации;  $\eta_0$  – вязкость растворителя.

Приведенной вязкостью ( $\eta_{\text{пр}}$ ) называют отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}. \quad (1.7)$$

Характеристической вязкостью  $[\eta]$  называют предельное значение приведенной вязкости  $\eta_{\text{пр}}$  при концентрации раствора, стремящейся к нулю. Чтобы найти характеристическую вязкость, нужно построить зависимость приведенной вязкости от концентрации и провести экстраполяцию к нулевой концентрации (рис. 1.1).

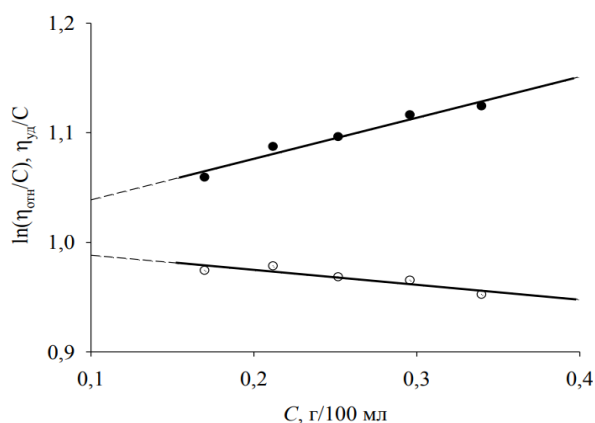


Рис. 1.1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации

Относительная и удельная вязкости – безразмерные величины, а приведенная и характеристическая вязкости имеют размерности, обратные концентрациям.

В 1951 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (англ. *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*) предложил новую терминологию для выражения вязкостей растворов полимеров. Поскольку в системе обозначений IUPAC концентрация выражается в граммах на 1 мл (г/мл), размерность  $\eta_{уд}/C$  и  $[\eta]$  – миллилитры на 1 г (мл/г) и, следовательно, числовые значения  $[\eta]$  в этой системе в 100 раз больше.

Для определения молекулярной массы пользуются формулой Марка – Хаувинка – Куна, выражающей зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (1.8)$$

где  $K$  и  $\alpha$  – константы для данной (табл. 1.1) системы полимер-растворитель, зависящие от температуры, значения которых для ряда полимеров приведены в табл. 1.1.

Для каждого полимера существуют свои растворители, а также осадители (табл. 1.2).

В настоящее время установлено, что приведенное выше уравнение Марка – Хаувинка – Куна справедливо лишь для линейных полимеров.

Относительные вязкости определяют при помощи капиллярного вискозиметра, измеряя при постоянной температуре время истечения растворителя и растворов полимера, концентрации которых выбирают таким образом, чтобы получаемые значения  $\eta_{отн}$  изменялись в пределах 1,1...1,5. Экстраполируя полученную прямую зависимости приведенной вязкости от концентрации к нулевой концентрации, отсекают на оси ординат отрезок, равный  $[\eta]$  (см. рис. 1.1).

Подставляя значение  $[\eta]$  в уравнение Марка – Хаувинка – Куна, вычисляют  $M_v$ . Указанные пределы изменения  $\eta_{отн}$  соответствуют концентрациям растворов полимеров, при которых не обнаруживается зависимость  $[\eta]$  от градиента скорости истечения жидкости из капилляра и с разбавлением раствора не наблюдается отклонения от линейной зависимости  $\ln(\eta_{отн})/C$  от  $C$ . С этой целью условно принято для измерения вязкости растворов полимеров применять вискозиметры с временем истечения растворителя через шарик вискозиметра 100...200 с (при объеме шарика 1–2 мл).



Таблица 1.1

## Параметры уравнения (1.8)

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$	$\alpha$	$M \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6
Полиэтилен	Декалин	70	6,80	0,675	до 200
		135	4,60	0,73	25,0...640,0
	Ксилол	105	1,76	0,83	11,2...180,0
		105	1,65	0,83	125,0...1376,0
Полипропилен	Декалин	135	1,58	0,77	20,0...400,0
	Ксилол	85	9,60	0,63	–
	Толуол	85	9,60	0,63	–
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72	1,2...540,0
		25	2,70	0,66	1,0...2000,0
	Толуол	25	1,70	0,69	3,0...1700,0
Полиметилакрилат	Циклогексанон	20	0,14	1,00	30,0...125,0
		25	0,11	1,00	16,6...138,0
		30	0,45	0,78	70,0...1600,0
Полиметилакрилат	Толуол	30	3,11	0,58	51,5...473,2
	Хлороформ	30	3,22	0,68	51,5...473,2
	Этилацетат	30	3,68	0,62	38,1...455,5
	Полиметилметакрилат	Ацетон	20	4,52	0,62
30			14,70	0,52	–
Бензол		25	0,47	0,77	70,0...6300,0
	35	1,28	0,71	–	
Полибутилакрилат	Хлороформ	20	0,60	0,79	20,0...8000,0
		Ацетон	25	0,72	0,75
Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,16	0,81	300,0...2600,0

Окончание табл. 1.1

1	2	3	4	5	6
Полиэтилметакрилат		23	0,28	0,79	–
Полиакриламид	Вода	25	0,63	0,80	10,0...5000,0
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	3,92	0,75	28,0...1000,0
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75	45,0...420,0
		25	1,90	0,66	42,8...1390,0
	Бензол	30	5,63	0,62	26,0...860,0
	Хлороформ	20	1,58	0,74	68,0...680,0
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,00	0,50	8,5...1700,0
		25	5,95	0,63	11,6...195,0
Поливинилформаль	Уксусная кислота	–	11,4	0,82	–
		–	12,9	0,66	–
Полиформальдегид	Диметилформамид	150	4,40	0,66	89,0...285,0
Полиэтиленоксид	Метиловый спирт	20	1,61	0,76	до 19,0
	Вода	35	1,66	0,82	0,4...4,0
		30	1,25	0,78	100,0...1000,0
	Толуол	35	1,45	0,70	0,4...4,0
Полигексаметиленсебфцинат	Бензол	20	6,22	0,69	до 50
		20	4,92	0,64	54,0...195,0
Полиэтилентерефталат	Фенол	50	5,52	0,71	–
Поликапроамид	Крезол	–	0,75	1,00	0,6...0,9
		25	32,00	0,62	0,5...5,0
Полигексаметиленадипамид	«»	20	38,00	0,55	–
		70	31,10	0,56	–
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,19	1,03	11,0...130,0
Бензилцеллюлоза	Хлороформ	–	0,72	0,87	–
Этилцеллюлоза	Бензол	25	2,92	0,81	40,0...140,0

Таблица 1.2

## Растворители и осадители различных полимеров

Полимер	Растворители	Осадители
1	2	3
Полиэтилен	Тетралин, ксилол и толуол при 80–135 °С	Спирты, гликоли
Полипропилен	Ксилол, о-дихлорбензол при температуре выше 80 °С	То же
Полистирол	Ароматические и хлорированные углеводороды, сложные эфиры, кетоны, диоксан	Низшие спирты, алифатические углеводороды
Поливинилхлорид	Хлорированные углеводороды, циклогексанон, тетрагидрофуран	Спирты, этиленгликоль, вода
Полиакриловая кислота	Вода	Этиловый спирт
Полиметакриловая кислота	То же	Ацетон, этиловый спирт
Полимеры эфиров акриловой и метакриловой кислот	Сложные эфиры, хлорированные и ароматические, углеводороды, кетоны и диоксан	Алифатические углеводороды, низшие спирты, вода
Полиакриламид	Вода	Низшие спирты
Полиметакриламид	Вода	То же
Полиакрилонитрил	Диметилформамид, нитробензол, этиленкарбонат	Алифатические углеводороды
Поливинилацетат	Ацетон, метиловый и этиловый спирты, сложные эфиры, ароматические и хлорированные углеводороды	Вода, алифатические углеводороды
Поливиниловый спирт	Вода	Спирты ацетон
Проливинилформаль	Уксусная кислота, диоксан, 60 % водный этиловый спирт	Вода
Поливинилэтилаль	Спирты, ацетон, спиртоводные или спиртобензольные смеси, диоксан, дихлорэтан	Вода, алифатические углеводороды

Окончание табл. 1.2

1	2	3
Поливинилбутираль	Спирты, ацетон, спиртоводные или спиртобензольные смеси, диоксан, дихлорэтан	То же
Полиэфиры	Низшие спирты, кетоны, ароматические углеводороды, сложные эфиры	То же
Полиэтилентерефталат	Фенолы, бензиловый спирт и нитробензол (при нагревании), смесь фенола с тетрахлорэтаном (1:1), смесь фенола с дихлорэтаном (40:60), диметилформамид	Лигроин, циклогексан, алифатические углеводороды
Полиамиды	Фенолы, бензиловый спирт (при нагревании), смеси фенолов с водой, бензолом, хлорированными углеводородами, диметилформамид	Вода, низшие спирты
Феноло-формальдегидная смола	Ацетон, метиловый или этиловый спирты	Петролейный эфир, вода
Ацетат целлюлозы	Сложные эфиры, кетоны	Спирты, вода
Этилцеллюлоза	Метилацетат, спирто-бензольная смесь	Петролейный эфир

**Вискозиметры.** Наибольшее распространение для определения вязкости растворов полимеров получили капиллярные вискозиметры Оствальда и Уббелоде. Вискозиметры Оствальда (рис. 1.2, *а*) применяют для определения вязкости при одной концентрации. Если необходимо установить значение вязкости при различных концентрациях (с разбавлением исходного раствора), измерения удобнее проводить в вискозиметре Уббелоде (рис. 1.2, *б, в*).

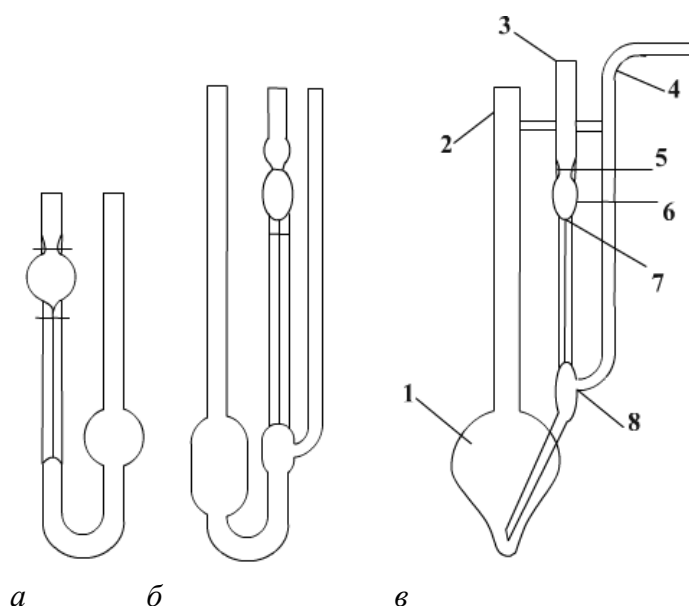


Рис. 1.2. Вискозиметры Оствальда (*а*) и Уббелоде с подвесным уровнем (*б, в*):

*1* – резервуар; *2–4* – трубки; *5* и *7* – метки; *6* и *8* – шарики

Введение третьей трубки прерывает поток раствора в конце капилляра (создается так называемый «подвесной» уровень), поэтому время истечения жидкости не зависит от уровня раствора в резервуаре *б* (рис. 1.2, *в*). При использовании вискозиметра Оствальда необходимо заливать в вискозиметр строго одинаковые количества раствора (или растворителя), чтобы уровень его в шарике был всегда один и тот же. В случае применения вискозиметра Уббелоде это условие необязательно.

### Рабочее задание

1. Ознакомьтесь с правилами техники безопасности и распишитесь в журнале по технике безопасности.
2. Определите молекулярную массу полимера вискозиметрическим методом.
3. Подготовьте отчет по лабораторной работе.

## Ход работы

**Подготовка полимера.** Перед исследованием образец полимера следует очистить от примесей переосаждением и высушить до постоянной массы в вакуум-шкафу.

**Приготовление раствора полимера.** Измельченный и высушенный полимер растворяют в подходящем растворителе (для которого в паре с данным полимером определены постоянные  $K$  и  $\alpha$ ). Растворитель предварительно необходимо тщательно высушить и перегнать. Навеску полимера подбирают таким образом, чтобы для исходного раствора при температуре измерения  $\eta_{\text{отн}} \approx 1,5$ . Раствор не должен содержать взвешенных частиц, которые могут засорить капилляр. Для их удаления раствор фильтруют через стеклянный фильтр № 1 или 2. Чтобы исключить возможность изменения концентрации раствора, первую, очень небольшую порцию фильтрата отбрасывают.

**Подготовка вискозиметра.** Для измерения вязкости разбавленных растворов применяют капиллярные вискозиметры Оствальда и Уббелодде. В вискозиметр через стеклянный фильтр наливают 10 мл растворителя, устанавливают вискозиметр в термостат и выдерживают при заданной температуре измерения 10–15 мин. К капиллярной трубке вискозиметра присоединяют резиновую грушу и трижды промывают капилляр и измерительный шарик, всасывая жидкость на 1 см выше верхней метки. После этого снова заполняют капилляр и измерительный шарик и фиксируют по секундомеру время истечения растворителя от верхней до нижней метки измерительного шарика. Время истечения определяют не менее пяти раз и берут среднее значение. Если результаты измерений отличаются более чем на 0,2 с, их отбрасывают и соответственно увеличивают число измерений. Время истечения растворителя должно составлять примерно 100 с. Определив время истечения чистого растворителя  $t_{0\text{нач}}$ , сливают растворитель через широкую трубку вискозиметра, выдавливая его из капилляра при помощи груши. В сухой вискозиметр затем вносят градуированной пипеткой 10 мл раствора полимера определенной концентрации и снова устанавливают вискозиметр в термостат. После термостатирования в течение 15 мин промывают капилляр и измерительный шарик указанным выше способом и измеряют не менее 5 раз время истечения раствора  $t_1$ . Если  $\eta_{\text{отн}}$  исходного раствора окажется значительно выше 1,5 –раствор разбавляют в вискозиметре, добавляя пипеткой определенное количество растворителя. Если  $\eta_{\text{отн}}$  меньше 1,5, то готовят новый, более концентрированный раствор.

Причем  $\eta_{\text{отн}}$  наиболее разбавленного раствора не должна быть меньше 1,1. Таким образом, подобрав концентрации раствора полимера ( $1,1 < \eta_{\text{отн}} < 1,5$ ), измеряют время истечения растворов полимера  $t_1, \dots, t_5$  пяти различных концентраций  $C_1, \dots, C_5$ . Для раствора каждой концентрации проводят пять измерений и определяют среднее значение. По окончании измерения раствор выливают из вискозиметра. Затем 2–3 раза тщательно промывают растворителем капилляр и измерительный шарик вискозиметра, после чего проверяют время истечения растворителя  $t_{\text{окон}}$ . Среднее значение  $t_0$  должно воспроизводиться с точностью до 0,2–0,3 с. В противном случае время истечения растворов следует определить повторно после тщательной очистки вискозиметра.

### Форма записи результатов опыта

Дата _____		Объем залитого в вискозиметр раствора _____				
Опыт № _____		Температура $25,00 \pm 0,01$ °C _____				
Полимер-полистирол, образец № _____		Вискозиметр № _____				
_____		Секундомер № _____				
Навеска полимера _____ г на 10 мл растворителя _____						
Время истечения растворов при измерении вязкости, с						
$t_{\text{нач}}$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$	$t_5$	$t_{\text{окон}}$

### Обработка результатов измерений

Молекулярный вес полимера вычисляют, подставляя полученное значение  $[\eta]$  в уравнение для  $M$ :

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \cdot \lg M.$$

Принимают  $[\eta] = 1,015$  в системе, где в качестве полимера выступает полистирол, а растворителем – толуол.

Раствору полистирола (молекулярный вес – от  $10^4$  до  $10^7$ ) в толуоле при  $25^\circ$  С соответствуют следующие значения констант:  $K = 1,34 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,71$  (см. табл. 1.1). Таким образом,

$$\lg M_v = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} = \frac{0,006 + 3,879}{0,71} = 5,471;$$

$$M_v^{5,471} \approx 295\,800.$$

Концентрации растворов при разбавлении рассчитывают в г/100 мл. Значения  $[\eta]$  получают экстраполяцией прямых  $\eta_{уд}/C = f(C)$  и  $\ln(\eta_{отн})/C = f(C)$  (табл. 1.3) на нулевую концентрацию (см. рис. 1.1).

Таблица 1.3

Результаты измерений вязкости

$V_1 + V_2$	$C^a$	$t$	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$	$\ln(\eta_{уд})/C$
–	–	97,6	–	–	–	–
5,00	0,340	134,9	1,382	0,382	1,124	0,952
5,75	0,296	129,8	1,330	0,330	1,116	0,965
6,75	0,525	124,5	1,276	0,276	1,096	0,968
8,00	0,212	120,2	1,231	0,231	1,087	0,978
10,00	0,170	115,1	1,180	0,180	1,059	0,974
					$[\eta]^b = 1,04$	$[\eta]^b = 0,99$

Из-за ошибок измерений и экстраполяции прямые могут пересечь ось ординат в двух точках (см. там же). В этом случае величину  $[\eta]$  определяют как среднюю по двум полученным значениям.

**Контрольные вопросы**

1. Дайте определение полидисперсности.
2. Раскройте понятие «степень полимеризации».
3. Что называется мольной долей? Массовой долей?
4. Дайте определения среднечисленной, среднемассовой и средневязкостной молекулярных масс. Расположите эти массы в порядке возрастания.
5. Каковы особенности экспериментального определения молекулярных масс полимера?
6. В чем сущность метода вискозиметрии? Назовите основные преимущества данного метода по сравнению с другими методами.
7. Что такое «характеристическая вязкость»? Каким образом она зависит от удельной и относительной вязкости?
8. Чем вискозиметр Оствальда отличается от вискозиметра Уббелоде?
9. Каковы основные правила работы с вискозиметрами?



## Лабораторная работа № 2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы** – изучение механических свойств полиэтилена низкой и высокой плотности при испытаниях на растяжение.

**Оборудование:** разрывная машина РЭМ-5.

**Принадлежности:** образцы полиэтилена низкой (ПЭНП) и высокой плотности (ПЭВП), вырубной нож (ГОСТ-11262-80 тип 1, L-115мм, Ш-25 мм).

**Рекомендуемая литература:** [2, 4, 6–11, 13, 15, 16].

#### Краткие теоретические сведения

Полиэтилен представляет собой термопластичный полярный полимер, обладающий высокими диэлектрическими свойствами и поэтому широко применяемый в различных областях электро- и радиотехники.

Высокая стойкость полиэтилена на холоде и при нагревании к большинству минеральных кислот и щелочей позволяет использовать его в химическом машиностроении для специальных сосудов, резервуаров, при перевозке агрессивных жидкостей, трубопроводов и аппаратов. Из полиэтилена могут быть изготовлены трубы, соединенные фланцами, тавровые профили, а также прокладки и уплотнительные кольца.

Полиэтилен инертен так же, как стекло, но не так хрупок и может применяться при изготовлении тары для лекарств. Из полиэтилена изготавливают многие медицинские инструменты, применяемые в пластической хирургии и в протезной технике.

Обладая большей гибкостью, чем металл, полиэтилен может быть изогнут под острым углом без риска излома. Полиэтилен легко обрабатывается механически.

Применение полиэтилена в качестве футеровочного материала возможно также по методу горячего напыления. По этому методу могут быть покрыты металлы, дерево, тканевые материалы, бумага, керамика.

Полиэтилен  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$  получают путем полимеризации этилена  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ . Существует несколько методов синтеза полиэтилена и соответствующие им виды полиэтилена. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) изготавливают методом высокого давления, а полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) – методом низкого давления.

ПЭНП обладает высокой химической стойкостью к кислотам, щелочам, растворам солей, маслам и различным органическим веществам. На холоде полиэтилен не растворяется ни в одном из известных растворителей.

При температуре 105–110 °С полиэтилен размягчается и его можно формовать. При температуре 120 °С его можно прессовать, выдавливать на шприцмашине, отливать под давлением.

ПЭНП обладает следующими механическими свойствами:

- предел прочности при разрыве – 12...15 МПа;
- предел прочности при изгибе – 12...17 МПа;
- предел прочности при сжатии – 12,5 МПа;
- относительное удлинение при разрыве – 150...600 %.

ПЭВП, молекулярный вес которого доходит до 1 000 000, отличается высокой кристалличностью, прочностью на разрыв до 28 МПа, относительным удлинением до 1 000 %, повышенной теплостойкостью, меньшей мягкостью и эластичностью по сравнению с ПЭНП. При этом ПЭВП обладает высокой химической стойкостью к различным агрессивным средам и органическим жидкостям и не растворяется на холоде в органических растворителях.

Деформационно-прочностные свойства полимеров изучают по диаграммам «нагрузка-деформация» при растяжении образца на разрывной машине. По полученным диаграммам определяют разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости, условный предел текучести, предел пропорциональности. Диаграммы растяжения имеют вид, показанный на рис. 2.1.

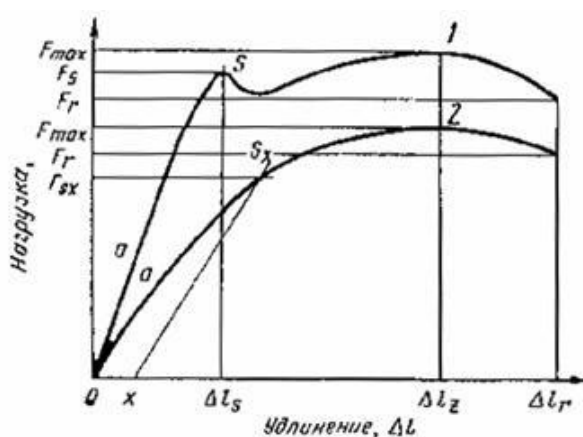


Рис. 2.1. Типичные диаграммы растяжения: 1 – материал имеет предел текучести; 2 – материал не имеет предела текучести; a – участки прямолинейного направления кривой в начале кривой «нагрузка-удлинение»; S – предел текучести; x – отрезок на оси удлинения для определения условного предела текучести; S<sub>x</sub> – условный предел текучести

В литературе дано следующее определение механической прочности полиэтилена – это функция молекулярного веса или длины цепочки. Вместе с тем прочность полиэтилена, как и любого полимера, не может быть суммой прочности всех химических связей, входящих в поперечное сечение образца, так как по всему объему полимерного материала беспорядочно распределены микродефекты, приводящие к неравномерному распределению напряжений. Они могут быть связаны с неоднородностью молекулярного строения (полидисперсность, неравномерное распределение межмолекулярных химических связей и т. д.). Если в полимере нет явных микронеоднородностей, то в результате теплового движения звеньев макромолекул возникают флуктуации напряжений в образце, которые приводят к образованию очагов разрушения.

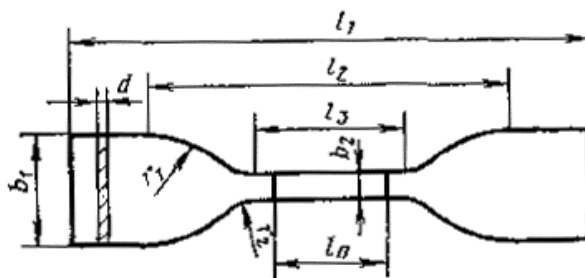
### Рабочее задание

1. Измерьте толщину и ширину образцов, рассчитайте площадь поперечного сечения.
2. Проведите испытание полимера на растяжение.
3. По полученным кривым растяжения рассчитайте предел прочности, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости материала.
4. Подготовьте отчет по работе.

### Ход работы

Испытание проводят на машине, которая при растяжении образца должна обеспечивать измерение нагрузки с погрешностью не более 1 % от измеряемой величины и постоянную скорость раздвижения зажимов в пределах, указанных в ГОСТ 11262 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». При этом зажимы машины должны обеспечивать надежное крепление образцов и совпадение продольной оси образца с направлением растяжения и не должны вызывать разрушений образцов в месте крепления.

Для испытаний на растяжение применяют образцы пластмасс, форма и размеры которых показаны на рис. 2.2 и в табл. 2.1.



a

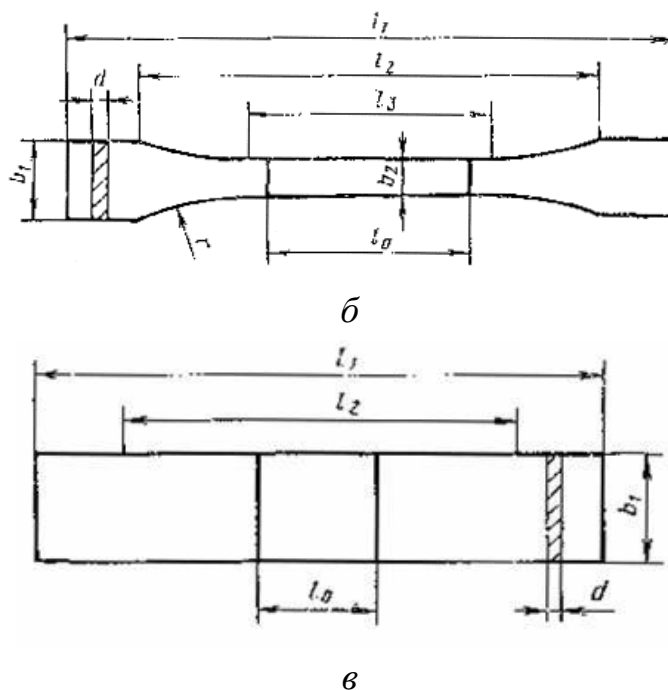


Рис. 2.2. Стандартные образцы пластмасс для испытания на растяжение:  
1-й (а), 2-й (б) и 3-й (в)

Таблица 2.1

### Параметры образцов

Наименование параметра, обозначение, ед. измерения	Тип образца		
	1-й	2-й	3-й
Общая длина $l_1$ , не менее, мм	115	150	250
Расстояние между метками, определяющими положение кромок зажимов на образце $l_2$ , мм	$80 \pm 5$	$115 \pm 5$	$170 \pm 5$
Длина, мм:			
рабочей части $l_3$	$33 \pm 1$	$60 \pm 0,5$	–
начальная $l_0$	$25 \pm 1$	$50 \pm 0,5$	$50 \pm 1$
Ширина, мм:			
головки $b_1$	$25 \pm 1$	$20 \pm 0,5$	$25 \pm 0,5$
рабочей части $b_2$	$6 \pm 0,4$	$10 \pm 0,5$	–
Толщина $d$ , мм	$2 \pm 0,2$	$4 \pm 0,4$	$2 \pm 0,2$
Радиус закругления, мм:			
большой $r_1$	$25 \pm 1$	–	–
малый $r_2$	$14 \pm 0,5$	–	–
Радиус закругления, не менее $r$ , мм	–	60	–

Толщину и ширину образцов измеряют в трех местах. Из полученных значений вычисляют средние арифметические величины, по которым вычисляют начальную площадь поперечного сечения  $S_0$ .

Результаты заносят в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Результаты испытаний полимерных материалов на растяжение

Тип полиэтилена	Длина образца, мм		Приращение длины образца при разрыве $\Delta l$ , мм	Толщина рабочей части образца $\delta$ , мм	Начальная площадь поперечного сечения образца $S_0$ , см <sup>2</sup>	Механические свойства		
	начальная $l_0$	конечная $l_1$				$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$E$ , %

Образцы закрепляют в зажимы испытательной машины по меткам, определяющим положение кромок зажимов таким образом, чтобы продольные оси зажимов и ось образца совпадали между собой и направлением движения подвижного зажима. Зажимы равномерно затягивают, чтобы исключалось скольжение образца в процессе испытания, но при этом не происходило его разрушения в месте закрепления.

Испытания проводят при температуре  $T = 296 \pm 2$  К ( $t = 23 \pm 2$  °С) и относительной влажности  $50 \pm 5$  %, если в нормативно-технической документации на материал нет других указаний.

Испытания проводят при скорости раздвижения зажимов испытательной машины, предусмотренной в нормативно-технической документации на материал, которая должна соответствовать одной из указанных в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Соотношение значений скорости раздвижения испытательной машины и допускаемая погрешность измерений

Скорость, мм/мин	Допускаемая погрешность, мм/мин
1	$\pm 0,5$
2 (2,5)	$\pm 0,4$
5	$\pm 1,0$
10	$\pm 1,0$
20 (25)	$\pm 2,0$
50	$\pm 5,0$
100	$\pm 10,0$
200 (250)	$\pm 20,0$
500	$\pm 50,0$

При этом выбирают максимальную из приведенных в табл. 2.3 скорость так, чтобы время от момента приложения нагрузки к образцу до его разрушения составляло не менее 1 мин при испытании материалов, имеющих предел текучести, и не менее 30 с для материалов, не имеющих предела текучести.

Испытуемый образец устанавливают в захваты машины таким образом, чтобы не было перекосов. Затем производят нагружение образца до его разрушения. В момент разрушения фиксируют значение нагрузки, вызывающей разрыв.

Части разорванного образца складывают по месту разрыва и измеряют расстояние между метками с точностью до 0,5 мм. Значения нагрузки, вызывающей разрыв и расстояние между метками рабочей части образца после разрыва заносят в табл. 2.2.

### Обработка экспериментальных данных

1. Используя полученные в ходе эксперимента параметры, рассчитайте показатели механических свойств, характеризующих прочность, пластичность, упругие свойства полиэтиленов ПНП и ПВП. Постройте кривые растяжения.

2. Рассчитайте:

– разрушающее напряжение (предел прочности):

$$\sigma_p = \frac{P_p}{S_0}, \text{ МПа,}$$

где  $P_p$  – нагрузка, вызывающая разрыв образца, Н;  $S_0$  – начальная площадь поперечного сечения образца,  $\text{м}^2$ ;

– относительное удлинение при разрыве:

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100\%,$$

где  $\Delta l$  – приращение длины образца при разрыве, мм;  $l_0$  – начальная длина образца, мм;

– модуль упругости:

$$E = \frac{(P_2 - P_1) \cdot 100}{S_0 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)},$$

где  $P_1, P_2$  – нагрузки, составляющие соответственно 3 и 10 % разрушающей нагрузки;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – соответствующие нагрузкам относительные деформации.

3. Результаты расчетов занесите в табл. 2.2.

## Контрольные вопросы

1. Какие виды полиэтилена вы знаете?
2. Где применяют полиэтилен?
3. Какие факторы влияют на механическую прочность полимеров?
4. Назовите основные отличия различных видов полиэтилена.
5. Назовите основные показатели для оценки прочности, пластичности и упругости полиэтилена.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань : КГТУ, 2002. – 302 с.
2. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – Москва : Химия, 1983. – 248 с.
3. Аскадский, А. А. Лекции по физикохимии полимеров / А. А. Аскадский. – Москва : Физический факультет МГУ, 2001. – 223 с.
4. Басов, Н. И. Контроль качества полимерных материалов: производственно-практическое издание / Н. И. Басов, В. А. Любартович, С. А. Любартович; под ред. В. А. Брагинского. – Ленинград : Химия, 1990. – 112 с.
5. Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – Москва : Химия, 1996. – 216 с.
6. Лахтин, Ю. М. Материаловедение / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – Москва : Машиностроение, 1990. – 528 с.
7. Немец Я. К. Прочность пластмасс / Я. К. Немец, С. В. Серенсен, В. С. Стреляев; под ред. С. В. Серенсена. – Москва : Машиностроение, 1970. – 336 с.
8. Практикум по химии и физике полимеров / Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун [и др.]; под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
9. Сироткин, Р. О. Электронно-ядерная, молекулярная и надмолекулярная структура полимерных материалов и их физико-механические свойства («Состав-тип связи-структура-свойства» в полимерах и металлах): монография / Р. О. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2007. – 220 с.
10. Сироткин, О. С., Материаловедение. Технология конструкционных материалов: практикум / О. С. Сироткин, А. Е. Бунтин, Р. О. Сироткин. – 2-е изд., перераб., доп. и испр. – Казань: КГЭУ, 2017. – 155 с.
11. Сироткин, Р. О. Введение в физико-химию полимеров: учебное пособие / Р. О. Сироткин. – Казань: КГЭУ, 2012. – 75 с.
12. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – Москва : Химия, 1978. – 432 с.
13. Татаринцева, Т. Б. Методы исследования материалов и процессов: учебное пособие / Т. Б. Татаринцева. – Казань: КГЭУ, 2014. – 292 с.



14. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Ленинград : Химия, 1972. – 416 с.

15. Травин, О. В. Материаловедение / О. В. Травин, Н. Т. Травина. – Москва : Металлургия, 1989. – 384 с.

16. Филатова, Э. С. Физико-химические основы технологии полимерных материалов: Методические указания по выполнению лабораторных работ / Э. С. Филатова, С. С. Борисевич, В. М. Янборисов. – Уфа : Уфимск. гос. академия экономики и сервиса, 2007. – 24 с.

17. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – Москва : Высшая школа, 1981. – 657 с.

## Содержание

Введение .....	3
Лабораторная работа № 1. Определение молекулярной массы вискозиметрическим методом .....	5
Лабораторная работа № 2. Определение механических свойств неметаллических материалов.....	17
Список литературы.....	24

*Учебное издание*

**ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Практикум**

**Составители: Сироткин Ростислав Олегович  
Гарявина Светлана Александровна**

Кафедра материаловедения и технологий материалов КГЭУ

Редактор И.В. Краснова  
Компьютерная верстка И.В. Красновой

Подписано в печать 23.03.2021.  
Формат 60×84 1/16. Усл. печ. л. 1,57. Уч.-изд. л. 0,82.  
Заказ № 337/эл.

Редакционно-издательский отдел КГЭУ  
420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51