

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Владимирский государственный университет  
Кафедра технологии переработки пластмасс

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ  
ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

Методические указания

В двух частях

Часть 2

Составитель  
Н.А. КОЗЛОВ

Владимир 2006

УДК 678.64 (076.5)

ББК 32.81

Л12

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент

Владимирского государственного университета

*М.В. Ольшевский*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Владимирского государственного университета

**Лабораторные работы по дисциплине «Высокомолекулярные соединения»** : метод. указания. В 2 ч. Ч. 2 / сост. Н. А. Козлов ; Владимир. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2006, – 66 с.

Дано описание лабораторных работ по изучению физико-химических и физических свойств полимеров. Приведены методика выполнения работ, требования к оформлению отчетов, процедура защиты.

Работа издается в двух частях. В настоящей, 2-й части, приведены лабораторные работы по физико-химическим и физическим свойствам полимеров, в 1-й части – по химии полимеров и определению молекулярной массы высокомолекулярных соединений.

Предназначены для студентов специальности 020101 – химия. Могут быть использованы в лабораторных практикумах по дисциплинам «Химия полимеров», «Физико-химия полимеров» и «Химические превращения полимеров» студентами специальности 240502 – технология переработки пластмасс и эластомеров.

Ил. 8. Табл. 6 . Библиогр.: 7 назв.

УДК 678.64 (076.5)

ББК 32.81

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебную дисциплину «Высокомолекулярные соединения» начали преподавать в вузах в начале 60-х годов минувшего столетия, и за прошедшие 40 лет она стала одной из популярнейших дисциплин у химиков. Цель курса – ознакомить студента с основами науки о полимерах и ее важнейшими практическими приложениями, знание которых необходимо каждому химику независимо от его узкой специализации. Это **фундаментальная научная дисциплина**. Высокомолекулярное соединение – особая форма существования вещества, которая в основных физических и химических проявлениях качественно отличается от обычных низкомолекулярных веществ.

Изучение дисциплины «Высокомолекулярные соединения» базируется на хорошем знании предметов общехимического цикла: общей и неорганической химии, аналитической химии, органической химии, физической химии и химии поверхностных явлений и дисперсных систем и других, а также общенаучных дисциплин: математики, физики и информатики и, кроме того, некоторых дисциплин общетехнического цикла. Лабораторный практикум предусматривает глубокое усвоение теоретических разделов, излагаемых на лекциях, выполнение эксперимента на лабораторных занятиях, составление рефератов с последующим устным изложением перед студентами в форме небольшого доклада, составление отчета по лабораторной работе по типу небольшой научной статьи, выработку умения работать с учебной, научной и справочной литературой по высокомолекулярным соединениям.

Успешное усвоение учебного материала предполагает умение предсказывать основные свойства высокомолекулярных соединений по их химической формуле и надмолекулярной структуре, наметить пути получения и химической, и физической модификации этих веществ.

В первой части методических указаний были представлены 3 многовариантные лабораторные работы по получению полимеров и 1 лабораторная работа по физико-химии полимеров – изучению молекулярной массы высокомолекулярных соединений.

В настоящей, второй части методических указаний, дано описание еще 6 многовариантных работ по физико-химии и физике высокомолекулярных соединений. Лабораторные работы выполняются с применением современной аппаратуры и приборов, обеспечены реактивами и препаратами, посудой и прочим, что необходимо для их качественного выполнения. Каждая работа дает возможность при оформлении отчета провести элементарные научные исследования, т.е. фактически является учебно-исследовательской работой.

Изучение дисциплины невозможно без составления рефератов по некоторым разделам, защиты коллоквиумов по отдельным наиболее сложным темам, проведения рубежных контрольных работ (рейтинг). Определенную помощь студенту окажут перечень контрольных вопросов и задания для самостоятельной работы, помещенные после каждой лабораторной работы, и рейтинговая система текущего контроля усвоения материала.

В рекомендуемой литературе [1, 2] приведена практически вся имеющаяся на русском языке учебная и научная литература по химии, физико-химии и физике полимеров – около 100 наименований. Она может использоваться студентом для более углубленного изучения высокомолекулярных соединений.

### **Оформление отчетов по лабораторным работам**

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе рабочего журнала студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Этот стандарт доводится до сведения каждого студента на первом занятии, он находится на доске объявлений лаборатории «Физика и химия полимеров», его можно найти в библиотеке университета.

Отчет оформляется как научную статью, публикуемую, например, в разделе «Краткие сообщения» журнала Академии наук Российской Федерации «Высокомолекулярные соединения» или журнала Министерства образования Российской Федерации «Известия вузов. Химия и химическая технология». Названные журналы имеются в библиотеке университета, и с ними можно в любое время ознакомиться.

Отчет должен содержать **введение** с указанием цели работы, краткую **теорию** вопроса, **экспериментальную часть** с описанием методики эксперимента и результатами, **обработку** и **обсуждение** экспериментальных результатов, **выводы** и **список** использованной литературы, а также аннотацию (краткое содержание) выполненной работы. **Аннотация** работы может помещаться как в начале отчета, так и в его конце.

## Защита лабораторных работ.

### Контрольные задания и вопросы. Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изучить теорию вопроса, которая указана в каждой работе.

Практикуется, как правило, индивидуальная устная форма защиты традиционным путем – вопрос, подготовка, ответ – или письменно как контрольная работа (как в рейтинговой системе). Количество вопросов таково, что должно охватить весь изучаемый материал по теме в расчете на ответ в отводимое время с оценкой не ниже «удовлетворительно». Поощряется коллективная защита лабораторной работы группой 2 – 4 – 6 студентов в форме свободной дискуссии по обсуждаемому вопросу, но она возможна лишь при высоком и примерно равном уровне подготовки студентов, что, к сожалению, часто не осуществимо.

Кроме отмеченной в каждой лабораторной работе обязательной литературы, при подготовке к защите и при оформлении работы рекомендуется использовать литературные источники из тех, что перечислены в рекомендованных учебниках, а также иную литературу по данному вопросу, имеющуюся в распоряжении студента, что даже поощряется.

После успешной защиты студенту выставляется оценка в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и за знание теоретического материала по теме.

### Контрольные мероприятия усвоения знаний и подсчет баллов рейтинг-контроля

В соответствии с приказом по университету контроль усвоения учебного материала по курсу «Высокомолекулярные соединения» осуществляется в форме **оценки** (в баллах) **за выполнение и защиту** лабораторной работы, **за теоретические знания** по теме лабораторной работы, **за результаты письменных контрольных работ** на 6, 12 и 17-й неделях семестра и **посещение занятий**, оценки **за реферат** по методам исследования полимеров.

При подсчете баллов по итогам рейтинг-контроля знаний приняты следующие коэффициенты:

- контрольная работа – 0,6;
- лабораторный практикум – 0,3;
- посещаемость занятий – 0,1.

Количество баллов по отдельным формам контроля знаний (посещаемость, практикум, контрольная работа) определяется *усреднением* оценок за отдельные виды ответов, отчетов, рефератов, активности на занятиях, полученных результатов лабораторных работ, их обработки и оформления, количества пропусков занятий.

Итоговая оценка за семестр по результатам текущего контроля знаний является *предварительной* экзаменационной отметкой. Лишь в исключительных случаях она выставляется как итоговая по дисциплине, когда без сомнения студент демонстрирует **отличные** знания, умения и навыки.

Просмотр всего учебного материала перед экзаменом, его систематизация, усвоение внутренней логики учебного предмета, понимание преемственности отдельных тем, умение пользоваться всеми знаниями по предмету для решения конкретных задач и так далее без особого труда позволят студенту повысить на полбалла или балл экзаменационную оценку знаний по изучаемой дисциплине.

## **Раздел 2. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ**

### **ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ, ПЕРЕХОДЫ И НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ**

*(В учеб. пособии [1] разд. 2, гл. 3 – 9)*

В классической науке сложился физический и термодинамический подход к описанию вещества. Физика делит вещества по агрегатному состоянию, термодинамика – по фазовому. Для высокомолекулярных соединений (ВМС) известны два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное – и два агрегатных состояния: твердое и жидкое. В газообразном состоянии ВМС не существуют. Кристаллическому фазовому состоянию соответствует твердое агрегатное, а твердому агрегатному, в свою очередь, – три физических состояния: кристаллическое и еще два аморфных – стеклообразное и высокоэластическое. Жидкому агрегатному состоянию соответствует аморфное фазовое и наоборот. Таким образом, у ВМС четыре состояния: три твердых – кристаллическое, стеклообразное и высокоэластическое и одно жидкое – вязкотекучее. Стеклообразное, высокоэластическое и вязкотекучее состояния соответствуют аморфному фазовому со-

стоянию, они получили название физических состояний аморфных высокомолекулярных соединений.

Некоторые ученые предлагают выделять особо так называемое *ориентированное* состояние, сильно отличающееся по свойствам от всех других состояний. В ориентированном состоянии полимера макромолекулы сильно вытянуты и расположены почти параллельно друг другу. Так расположены молекулы в волокнах и пленках из полимеров. Единого мнения, однако, по этому вопросу нет.

Существование различных физических состояний ВМС объясняется большой длиной молекул этих соединений и гибкостью таких больших молекул – этими уникальными особенностями ВМС, определяющими почти все их свойства. Гибкость макромолекул является следствием внутреннего вращения мономерных звеньев друг относительно друга вокруг соединяющих их химических связей под действием теплового движения. Возможность свободного или заторможенного внутреннего вращения связана с валентными и невалентными взаимодействиями атомов, атомных групп и мономерных звеньев, а поэтому внутренние вращения существенно различаются в макромолекулах разного типа. По этой причине сильно различается и гибкость макромолекул у ВМС разных классов.

Гибкость макромолекул зависит от химического строения цепи, температуры, физического и фазового состояния ВМС и ряда других причин. По этим причинам гибкость в данных условиях может проявиться весьма заметно или же практически отсутствовать. Гибкость отчетливо проявляется у ВМС в высокоэластическом состоянии: при приложении даже небольшой по величине нагрузки они вследствие высокой гибкости цепей могут деформироваться на десятки и сотни процентов. Стеклообразные и закристаллизованные ВМС, у которых гибкость цепей не проявляется, в этих же условиях деформируются лишь на малые доли процента.

Для кристаллизации ВМС необходима регулярность строения макромолекул и обязательна их стереорегулярность, цепи должны быть достаточно гибкими, чтобы за относительно короткое время они могли принять конформацию, благоприятную для укладки в кристалл, причем при кристаллизации макромолекулы должны упаковаться плотно. По этим причинам атактические полимеры и статистические сополимеры ни при каких условиях не кристаллизуются. Кристаллизация протекает сравнительно медленно, поэтому в зависимости от условий кристаллизации одно и то же

ВМС может иметь разную степень кристалличности или даже остаться аморфным. Кристаллы ВМС обычно весьма несовершенны по строению и имеют очень малые размеры, их принято называть кристаллитами. Разнообразие кристаллитов у ВМС столь велико, а их строение столь необычно, что учение о кристаллизации полимеров и вообще о строении полимерного тела уже давно стало отдельным разделом науки о ВМС и получило название «Надмолекулярные структуры в полимерах».

Закристаллизованные полимеры, как и любые другие ВМС, практически всегда являются частично кристаллическими, их степень кристалличности редко достигает 40 – 60 %. Более высокие степени кристалличности чрезвычайно редки, хотя и в электронном микроскопе, и в оптическом микроскопе в поляризованном свете при увеличении в сотни и тысячи раз удается наблюдать удивительные по своей красоте и разнообразию структурные образования, получившие название «сферолиты».

Первичным элементом любой морфологической формы закристаллизованного вещества является кристаллографическая ячейка, характеризующаяся расстоянием между частицами, слагающими кристалл, и углами между плоскостями, в которых лежат эти частицы. Из ячеек слагаются кристаллографические решетки. Ячейки и решетки у ВМС не отличаются от таковых у низкомолекулярных соединений. В узлах полимерной кристаллографической ячейки, таким образом, чаще всего находятся мономерные звенья.

Макромолекула ВМС участвует в образовании многих кристаллографических ячеек, ее длина во много раз превосходит размер кристаллитов, так что одна и та же макромолекула может участвовать в образовании как кристаллической, так и аморфной фазы. Это приводит к многообразию форм как единичных кристаллов (монокристаллов), так и поликристаллических образований, каковыми являются сферолиты.

Аморфный полимер тоже не является однородным сплошным телом. У него выявляются области различной упорядоченности и плотности упаковки цепей, вплоть до отдельных структурных образований, немного различающихся даже по физико-химическим свойствам. Наличие в аморфном полимере таких образований доказано теоретически и экспериментально.

При нагревании ВМС переходит из одного состояния в другое в интервале 5 – 30 °С. В области перехода от одного состояния в другое проявляется неравновесный характер этих соединений. Здесь удается наблюдать



релаксационные явления в полимерах: постепенное развитие деформации при приложении нагрузки или постепенное уменьшение деформации при снятии нагрузки, релаксацию механических напряжений, упругий гистерезис и др. Одну и ту же деформацию высокоэластического полимера можно достичь при приложении постоянной нагрузки за длительное время при невысокой температуре или же за короткое время при повышенной температуре. Это получило обоснование в *принципе температурно-временной суперпозиции*, который широко используется для объяснения поведения полимеров.

Каждое физическое состояние ВМС имеет свои специфические признаки, характеризующие его физико-химические свойства, способность к переработке в изделия, области применения. Знание этих признаков, особенностей высокомолекулярного вещества позволяет достаточно надежно предсказывать многие физические, механические, электрические, теплофизические, эксплуатационные, потребительские и иные свойства полимерных материалов на основе химического строения ВМС.

## **Работа 5. ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ПОЛИМЕРОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕКУЧЕСТИ НА КОНСИСТОМЕТРЕ ХЕПЛЕРА**

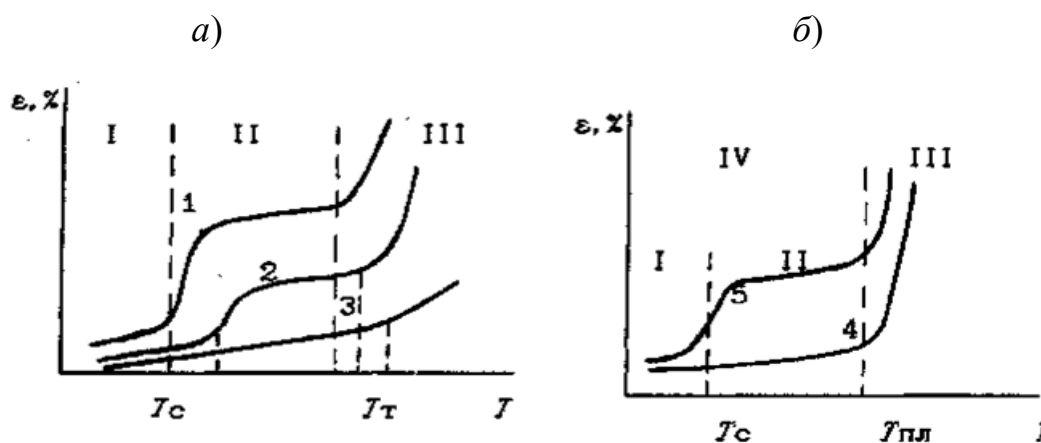
*(В учеб. пособии [1] разд.2, гл. 3, 5, 6)*

Настоящая лабораторная работа поставлена по разд. 2 «Фазовые и физические состояния, переходы и надмолекулярные структуры в полимерах» [1], точнее – по темам «Физические состояния и переходы в полимерах» – гл. 3, «Высокоэластическое состояние полимеров» – гл. 5 и «Стеклообразное состояние полимеров» – гл. 6.

### *ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ*

При термомеханических испытаниях за характеристику состояния полимера принимают величину деформации  $\varepsilon$ , развивающуюся за время  $t = 10$  с при заданных температуре  $T$  и напряжении  $\sigma$ . Изучается зависимость деформации  $\varepsilon$  от температуры  $T$  в возможно более широком интер-

вале температур, при этом напряжение  $\sigma$ , прилагаемое к веществу, и время приложения нагрузки  $t$  остаются постоянными. Графики такой зависимости называют *термомеханическими кривыми* (ТМК). Для идеальных аморфных полимеров (идеальных каучуков) ТМК изображена на рис. 1, а. Область I – область стеклообразного состояния полимера, здесь деформация полимера мала, всего несколько десятых долей процента. Область II – область высокоэластического состояния, в этой области деформация полимера достигает нескольких процентов и даже нескольких десятков процентов и – что особенно важно – она практически постоянна и обратима в широком интервале температур от  $T_{ст}$  (температуры стеклования) до  $T_{тек}$  (температуры текучести). Область III – область вязкотекучего состояния полимера, здесь деформация быстро и необратимо растет – наблюдается течение полимера.



**Рис. 1.** Термомеханические кривые полимеров: а – аморфного; б – закристаллизованного; 1 – линейного гибкоцепного с высокой молекулярной массой (ММ) и узким молекулярно-массовым распределением (ММР); 2 – линейного жесткоцепного с высокой ММ и узким ММР; 3 – с очень жесткими цепями; 4 – высококристаллического средней ММ и узким ММР; 5 – с невысокой степенью кристалличности очень высокой ММ и узким ММР. Физические состояния: I – стеклообразное; II – высокоэластическое; III – вязкотекучее; IV – кристаллическое

В области температуры стеклования  $T_{ст}$  и температуры текучести  $T_{тек}$  деформация быстро растет, середина этого интервала (а он обычно составляет 5 – 30 °С) принимается за температуру стеклования и текучести соответственно, но поскольку очень часто перегиб кривых деформации весьма

размыт, за температуру стеклования и текучести принимают точки пересечения прямых, как это показано на рис. 1, а.

Вид ТМК аморфного полимера существенно зависит от молекулярной массы полимера, его молекулярно-массового распределения и гибкости макромолекул, так как от этих факторов зависят температуры стеклования и текучести. Присутствие в полимерах пластификаторов и наполнителей, а также химическая модификация полимеров тоже влияют на величину этих основных температурных характеристик аморфного полимера, тем самым изменяя вид термомеханической кривой.

На рис. 1, б приведена ТМК высокозакристаллизованного полимера достаточно большой молекулярной массы. Здесь две области: I – закристаллизованного полимера, мало деформируемого – всего на небольшие доли процента, и II – полимера в вязкотекучем состоянии. Их разделяет область плавления шириной примерно 10 – 40 °С, середина этой области есть температура плавления полимера  $T_{пл}$ . Большинство закристаллизованных полимеров сразу после плавления становятся вязкотекучими, жидкими, так как у них  $T_{тек}$  ниже  $T_{пл}$ . Лишь у гибкоцепных полимеров очень высокой молекулярной массы (порядка 1 миллиона и больше) температура текучести может оказаться выше температуры плавления, и такой полимер после плавления перейдет сначала в высокоэластическое состояние, а лишь потом, выше  $T_{тек}$ , станет жидким, вязкотекучим (см. рис. 1, б).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Цель работы.** Найти экспериментально температуру стеклования  $T_{ст}$  и температуру текучести  $T_{тек}$  полимера, для чего изучить устройство консистометра Хепплера, освоить работу на нем, провести эксперимент – снять термомеханическую кривую и обработать полученные экспериментальные данные.

**Консистометр Хепплера** – прибор для исследования свойств ВМС и их концентрированных растворов. Он позволяет изучать деформацию полимеров в широком диапазоне температур и при приложении постоянной нагрузки разной величины и в разное время. На нем можно изучать вязкость как чистых полимеров, так и их растворов разной концентрации, особенно высокой, при различных скоростях и напряжениях сдвига.

В настоящей работе консистомер Хепплера применяется для изучения термомеханической кривой полимера и нахождения по ней температуры стеклования и температуры текучести полимера.

Схема консистомера Хепплера приведена на рис. 2. Схема дает ясное представление об устройстве консистомера.

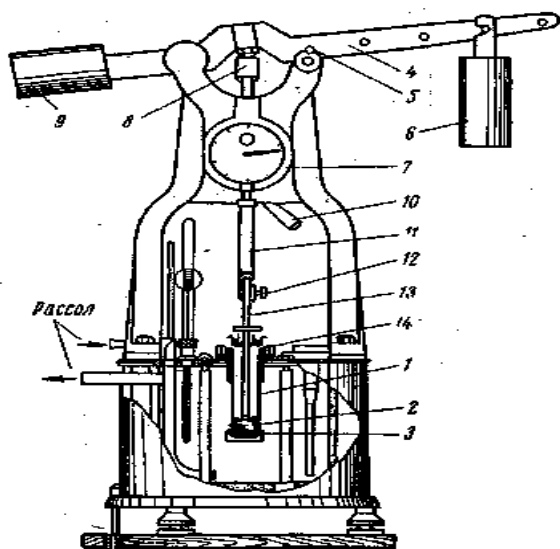


Рис. 2. Схема консистомера Хепплера

«Таблетка» 2 полимера помещается в измерительный стакан 1, к нему на резьбе привертывается чашечка 3 – доньшко стакана 1. Стакан с образцом помещается в термостат, заполненный силиконовым маслом для термостатирования полимера во время проведения эксперимента в интервале температур от комнатной до 160 – 180 °С.

Собирается узел приложения нагрузки к полимеру. Для этого рычаг 4 освобождается от груза 6; под действием противовеса 9 рычаг перестает касаться головки 8 держателя 11. Держатель 11 соединяют винтом 12 со стержнем 13; стержень 13 при этом **предварительно** опускают в стакан 1. Завинчивают зажимное кольцо 14. *В некоторых конструкциях консистомеров стержень 13 можно закреплять на определенной высоте с помощью арретира 10, но при изучении ТМК это вовсе не обязательно – с арретиром удобно работать лишь при измерениях вязкости.* Держатель 11 и стержень 13, передающие нагрузку на полимер, должны свободно перемещаться вверх-вниз под действием руки.

### Методика проведения эксперимента.

Образец полимера для исследования имеет форму таблетки диаметром 10 мм и толщиной 7 – 10 мм, толщина измеряется студентом штангенциркулем с точностью  $\pm 0,1$  мм – это исходный размер деформируемого образца  $l_0$ . Образец выдается студенту без указания названия полимера или материала на его основе. Образцы приготовлены в лаборатории заранее путем прессования порошка полимера или полимерной компо-

Затем собирают узел регистрации величины деформации. Для этого индикатор 7 соединяют с головкой 8 держателя 11 – они удерживают друг друга магнитными силами. При приложении рукой небольшой нагрузки на образец полимера путем легкого надавливания на головку 8 держателя 11 убеждаются в свободной передаче нагрузки через держатель и стержень на «таблетку» полимера и регистрации индикатором возникающей при этом деформации. Убеждаются также и в том, что возникающая деформация обратима – после снятия нагрузки показания индикатора возвращаются на «нуль».

Величина прилагаемой нагрузки *указывается преподавателем* и обычно составляет от 0,25 до 2,5 кгс/см<sup>2</sup>. Величина нагрузки рассчитывается как произведение массы груза на номер места на рычаге консистометра (2, 3, 4 или 5 – она указана на этом рычаге).

*В ходе эксперимента не допускается механическое принудительное перемещение образца полимера, держателя и стержня, передающих нагрузку на полимер, узла регистрации величины деформации и т.п., так как любое перемещение исказит все результаты эксперимента.*

Включается мешалка термостатирующей жидкости (силиконовое масло) в консистометре. Делается это осторожно, путем медленного повышения напряжения питания электромотора. Устанавливается скорость вращения мешалки примерно 100 – 150 об/мин.

Включается нагрев термостатирующей жидкости, по латру устанавливается начальное напряжение примерно 110 В. Это обеспечивает на нашей установке нагрев термостата со скоростью 1,1 – 1,3 град/мин.

Во время эксперимента в связи с разогревом термостата и быстрым снижением вязкости силиконового масла скорость вращения мешалки увеличивается, а из-за увеличения теплоотдачи в окружающее пространство уменьшается скорость нагрева. Для поддержания постоянства условий эксперимента приходится время от времени **уменьшать скорость вращения мешалки**, уменьшая напряжение питания электромотора, и **увеличивать напряжение на нагревателе** для поддержания постоянной скорости нагрева.

Измерения начинаются с температуры 45 – 55 °С. При нагревании до этой температуры отрабатывается навык поддержания постоянными ско-

рости нагрева термостата и скорости вращения мешалки и, *главное*, осваивается измерение деформации полимера при термомеханических испытаниях.

**Измерение деформации образца полимера осуществляется следующим образом.** Индикатор 7 устанавливают на нулевую отметку отсчета. Придерживая рычаг консистометра левой рукой, подвешивают груз на нужное место рычага и плавно опускают рычаг 4 консистометра на головку 8 держателя 11, фактически – на головку индикатора 7, стараясь не сдвинуть ее с места. Нагрузку прикладывают *ровно на 10 с* (по секундомеру), после чего нагрузку плавно снимают, поднимая плечо консистометра правой рукой. Чтобы рычаг 4 с грузом 6 не касался головки индикатора 8, используют фиксатор 5. В этот момент отмечают величину деформации образца *в делениях шкалы* с точностью до  $\pm 0,2$  деления и температуру, при которой проводилось измерение. При навыке работы на весь процесс измерения и записи результата уходит 12 – 15 с, так что за это время температура в термостате изменяется всего на несколько десятых долей градуса, что фактически не сказывается на самом результате измерения. Ясно, таким образом, что *термомеханическая кривая изучается при приложении к полимеру постоянной небольшой нагрузки в течение одного и того же времени (10 с) и при повышении температуры с постоянной скоростью.*

Деформация образца измеряется через каждые  $5^\circ$ . Измерения заканчиваются при температуре, на  $15 - 25^\circ\text{C}$  выше температуры второго быстрого увеличения деформации. Это чаще всего  $160 - 180^\circ\text{C}$ , хотя может быть и другая температура в зависимости от полимера. *Окончание эксперимента согласовывается с преподавателем.* Когда измерения закончены, сначала выключается нагрев термостатирующей жидкости. Мешалка некоторое время не выключается для более быстрого охлаждения прибора, ее выключит после лаборант. О завершении работы студент докладывает лаборанту или преподавателю.

**Оформление результатов опыта и обработка экспериментальных данных.** Результаты эксперимента *вносятся непосредственно в рабочий журнал* студента, но ни в коем случае в какие-либо черновики или вспомогательные листочки. Запись должна отражать весь ход эксперимента без корректировок и быть понятной любому другому человеку (табл. 1).

Дата проведения эксперимента – 12 февраля 2005 г.

Полимер: «Таблетка» толщиной 8,3 мм

Нагрузка на образец 1,5 кг/см<sup>2</sup>

Таблица 1

### Результаты эксперимента

Температура, °С	50,0	55,0	.....	175,0
Деформация полимера, <i>N</i> , деление	0,7	0,8	.....	84,7

Таблица экспериментальных данных может располагаться горизонтально, как показано в табл. 1, или вертикально по желанию студента.

Параллельно с проведением эксперимента строится «черновой» график экспериментальных результатов в координатах деформация (в делениях шкалы *N*) – температура. Это делается с целью уточнения последних температур, при которых снимаются экспериментальные точки (см. выше).

После завершения эксперимента проводится обработка полученных результатов. Для этого сначала пересчитывается деформация на абсолютное значение деформации в метрической системе (от делений шкалы переходят на миллиметры путем перемножения числа делений на цену деления шкалы – 1 деление равно 0,01 мм), затем абсолютную деформацию переводят в относительную:

$$\varepsilon = \Delta/l_0,$$

где  $\Delta l$  – абсолютная деформация образца, мм;  $l_0$  – толщина «таблетки» полимера для исследования, мм. После этого рассчитывают модуль упругости (в данном случае – модуль сжатия образца полимера  $E$ ) путем деления величины нагрузки на относительную деформацию:  $E = \sigma/\varepsilon$ . Относительную деформацию удобно представлять в процентах, для чего ее надо умножить на 100 %. Все результаты расчетов представляют в виде табл. 2.

Таблица 2

**Экспериментальные данные для построения  
термомеханической кривой полимера**

Экспериментальные данные		Нагрузка (напряжение), $\sigma$ , кгс/см <sup>2</sup>	Деформация		$E = \sigma/\varepsilon$ , кгс/см <sup>2</sup>
$T$ , °С	$N$ , дел.		$\varepsilon = \Delta l/l_0$	$\varepsilon$ , %	
50	2,7	1,5	0,0033	0,33	454,5
55	2,8		0,0034	0,34	441,2
....	....		....	....	....
175,0	85,0		0,1024	10,24	14,65

**Примечание.** Толщина «таблетки» полимера в расчетах принята 8,3 мм

По результатам этой таблицы строят 2 графика: один – зависимость деформации полимера, измеренной при постоянной нагрузке и приложенной к полимеру в течение одного и того же времени, от температуры (термомеханическая кривая – ТМК), другой – зависимость модуля упругости (модуля сжатия) полимера тоже от температуры. По экспериментальным точкам проводят **плавные** кривые (а не прямые от точки к точке), а по этим кривым графически находят температуру стеклования  $T_{ст}$  и температуру текучести  $T_{тек}$  полимера. Обсуждают полученные результаты: определяют полимер, с которым работали, сравнивая найденную температуру стеклования со справочными значениями для полимеров, качественно оценивают молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение его, а также гибкость цепей, возможное нахождение в полимере пластификаторов и наполнителей. Оформляют отчет по лабораторной работе, предъявляют его преподавателю и защищают выполненную работу.



## Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным на с. 4 настоящего издания, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

### Защита лабораторной работы.

#### Контрольные задания и вопросы. Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, *главным образом*, изучить теорию вопроса, **конкретно** – темы «*Физические состояния и переходы в полимерах*» – гл. 3, с. 55 – 65; «*Высокоэластическое состояние полимеров*» – гл. 5, с. 80 – 97; «*Стеклообразное состояние полимеров*» – гл. 6, с. 98 – 112. Эти три главы находятся в разд. 2 [1], **фактически** – знать ответы на вопросы, помещенные в [1] на с. 65 (гл. 2), с. 96 (гл. 5) и с. 111 (гл. 6), а также в [3] на с. 31 (вопросы 8 – 12, это вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляют оценку в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и знание теоретического материала по теме.

### Работа 6. ИЗУЧЕНИЕ СФЕРОЛИТОВ ПОЛИМЕРОВ

Настоящая лабораторная работа поставлена по разд. 2 «Фазовые и физические состояния, переходы и надмолекулярные структуры в полимерах» [1], точнее, по темам «Физические состояния и переходы в полимерах» (гл. 3), «Кристаллическое состояние полимеров» (гл. 4) и «Надмолекулярные структуры в полимерах» (гл. 7).

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Сферолиты являются высшими структурными формами закристаллизованного полимера. Это специфические агрегаты монокристаллов, обладающие одним центром и радиальной ориентацией монокристаллов относительно этого центра. Сферолиты имеют либо форму шара, либо форму диска (блина) в зависимости от того, происходит ли кристаллизация в объеме или в пленке.

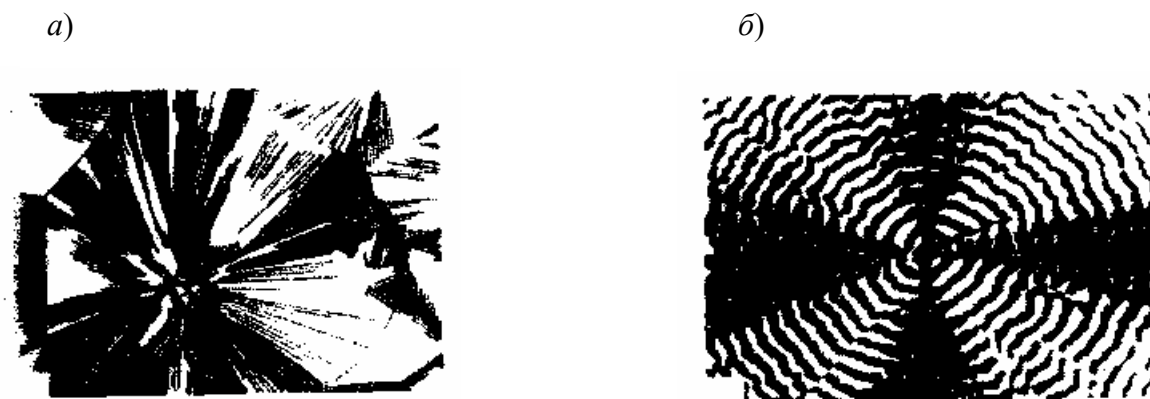
Сферолиты – наиболее типичные поликристаллические образования, получающиеся в реальных условиях переработки полимеров из расплавов или концентрированных растворов. Их достаточно легко и просто получить и в лабораторных условиях. Они характерны для всех кристаллизующихся полимеров: полиолефинов, простых и сложных полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов и др. Их размер – от нескольких микрометров до долей миллиметра и даже больше.

Лучше всего сферолиты наблюдать в микроскопе с увеличением порядка 1000 раз в поляризованном свете. Это связано с тем, что им присуща анизотропия оптических свойств из-за специфики строения, для них характерна картина двулучепреломления. Различные области сферолита по-разному пропускают поляризованный свет. Это приводит к возникновению светлой круговой двулучепреломляющей области, пересеченной темной фигурой в форме мальтийского креста. Это радиальные сферолиты. Кроме них существуют кольцевые сферолиты, характеризующиеся тем, что на картину мальтийского креста накладывается ярко выраженная система чередующихся темных и светлых колец. На рис. 3 приведены микрофотографии радиального и кольцевого сферолитов.

Оба типа сферолитов, хотя и отличаются по внешнему виду, образованы расходящимися радиально из центра микрофибриллярными кристаллами (лентами), построенными из ламелей (монокристаллов полимеров пластинчатого типа). В радиальных сферолитах ленты очень узкие и плоские. Кольцевые сферолиты тоже построены из таких лент, но ленты скручены, образуют правые или левые спирали. Именно из-за направления скручивания ленты сферолиты вращают плоскость поляризации света вправо или влево, а потому сферолиты подразделяют дополнительно на правовращающие и левовращающие.

Макромолекулы в сферолите расположены перпендикулярно радиусу сферолита или во всяком случае образуют с ним угол, не меньший  $60^\circ$ .

Между лентами сферолита имеется много проходных цепей, поэтому даже у полностью «засферолизованного» полимера степень кристалличности редко бывает выше 50 %.



**Рис. 3.** Микрофотографии сферолитов, образующихся при кристаллизации: а – полипропилена (радиальный сферолит); б – полиэтилена (кольцевой сферолит)

Параметры кристаллической решетки у полимеров, имеющих сферолитную структуру, не зависят от строения сферолита, а определяются только строением элементарного звена и конфигурацией цепи. Например, у полиэтилена, имеющего кольцевые сферолиты, в узлах кристаллической решетки находятся мономерные звенья, а конфигурация цепи – *транс-зигзаг*.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Цель работы** – получить качественную картину надмолекулярной кристаллической структуры полимеров. Необходимо вырастить сферолиты радиального и кольцевого типа, рассмотреть их строение в микроскопе и определить, в какую сторону они вращают плоскость поляризации света, для чего изучить устройство поляризационного микроскопа, освоить работу на нем, провести эксперимент – расплавить полимеры и затем охладить их так, чтобы образовались сферолиты, видимые в микроскопе.

**Поляризационный микроскоп** – прибор для изучения очень мелких объектов при их увеличении в десятки и сотни раз в поляризованном свете. Наш микроскоп марки МИН-3 дает увеличение от 15 до 1020 раз в зависи-

мости от комбинации окуляра и объектива. Поляризованный свет в нем образуется призмами Николя, одна из которых расположена в тубусе микроскопа (николь-анализатор), другая – в осветительной части микроскопа (николь-поляризатор).

Изучить устройство микроскопа необходимо по «Инструкции по устройству и эксплуатации микроскопа МИН-3». В настоящей работе микроскоп применяется для изучения сферолитов полиэтилена и полипропилена.

**Методика проведения эксперимента.** Работа состоит из двух этапов. Сначала выращивают сферолиты полиэтилена и полипропилена, затем эти сферолиты рассматривают в поляризационном микроскопе.

Сферолиты полимеров можно выращивать различными способами: из расплава в объеме или в тонком слое (в пленке), из раствора путем его охлаждения или испарением растворителя, при механическом растяжении и др. В наших условиях наиболее приемлемым является способ кристаллизации полимеров из расплава в тонких слоях следующим приемом.

На тонкое прозрачное стеклышко размерами 3×5 см в середину одной из половинок его специальной ложечкой наносят 100 – 150 мг порошка изотактического полипропилена или полиэтилена низкого давления, порошок равномерно распределяют на площади круга диаметром 4 – 5 мм. Стеклышко другой половиной зажимают «лапкой» и закрепляют над электроплиткой на расстоянии 1,0 – 1,5 см от поверхности нагрева плитки. Электроплитку включают, и полимер постепенно начинает нагреваться. Целесообразно на уровне полимера закрепить над плиткой и термометр со шкалой не менее 200° для контроля хода нагрева, хотя это и будет довольно приблизительно, но все же позволяет управлять процессом.

Полиэтилен плавится примерно при 120 °С, полипропилен – 170 °С. Плавление хорошо видно. После расплавления полимер необходимо нагреть еще на 20 – 30 °С, а затем выключить электроплитку и дать ей свободно охлаждаться до закристаллизовывания полимера. Образец полимера можно удалить с электроплитки, когда температура по термометру будет градусов на 50 ниже температуры плавления полимера. После охлаждения образца до комнатной температуры можно приступить к рассмотрению полученных сферолитов.

Стеклышко с закристаллизованным полимером помещают на объектный столик микроскопа, его можно **не закреплять** специальными держателями. Также не закрепляется и вращение самого столика. Сферолиты рассматривают при увеличении в 1020 раз. Ирисовая диафрагма микроскопа должна быть полностью открыта для обеспечения прохождения возможно более полного пучка света. Перемещением тубуса микроскопа проводится фокусировка изображения. Перемещения тубуса должны быть медленными, плавными, без затруднений, так как при большом увеличении, когда рабочее расстояние очень мало, легко пропустить нужное положение фокусировки или раздавить стеклышко и загубить весь опыт.

Картина сферолитов в микроскопе чрезвычайно характерна, четко видны кольцевые или радиальные сферолиты, особенно в тонких слоях полимера, и если они не перекрывают друг друга. Внимательно рассмотрев и зарисовав в рабочем журнале картину сферолитов под микроскопом показывают преподавателю результаты под микроскопом, и рисунок в рабочем журнале, либо с его разрешения завершают эксперимент, выключая подсветку микроскопа, убирая образцы и приводя сам микроскоп в состояние хранения, либо продолжают эксперименты со сферолитами по дополнительному заданию преподавателя: определяют размеры сферолитов, их оптический знак и так далее, но это уже область специальных исследований **вне** лабораторного практикума.

**Оформление результатов экспериментов и обработка экспериментальных данных.** Результатами экспериментов со сферолитами являются зарисовки картин в микроскопе, а обработка данных заключается в объяснении различия радиальных и кольцевых сферолитов, условий их выращивания и изложения причин, обуславливающих все это.

### **Оформление отчета по лабораторной работе**

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным на с. 4 настоящего издания, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

## **Защита лабораторной работы. Контрольные задания и вопросы. Литература**

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изучить теорию вопроса, **конкретно** – темы «Физические состояния и переходы в полимерах» – гл. 3, с. 55 – 65; «Кристаллическое состояние полимеров» – гл. 4, с. 66 – 79; «Надмолекулярные структуры в полимерах» – гл. 7, с. 113 – 137. Эти три главы находятся в разд. 2 «Фазовые и физические состояния, переходы и надмолекулярные структуры в полимерах» [1], **фактически** – знать ответы на вопросы, помещенные в [1] на с. 65 (гл. 3), с. 78 (гл. 4) и на с. 136 (гл. 7), а также в [3] на с. 31 (вопросы 8, 19, 22 – 24, это вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляют оценку в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и за знание теоретического материала по теме.

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕРОВ С ЖИДКОСТЯМИ**

*(В учеб. пособии [1] разд. 2, гл. 9)*

Высокомолекулярные соединения и низкомолекулярные жидкости могут образовывать истинные растворы, коллоидные системы и студни (гели).

Любой полимер в зависимости от его сродства к жидкости (или, как говорят, от их совместимости) может дать истинный раствор или коллоидную систему. Студни отличаются от растворов и коллоидных систем наличием прочной пространственной сетки межцепных связей различной природы, а потому в отличие от растворов не текут, имеют признаки твердых тел: длительно сохраняют форму, имеют заметную прочность и упругость.

Истинные растворы термодинамически устойчивы, в них полимер молекулярно диспергирован, такой раствор однофазен, агрегативно устойчив, его свойства обратимы. Коллоидные системы полимер – растворитель – это типичные лиофильные коллоиды с мицеллами из многих макромолекул, они термодинамически и агрегативно неустойчивы, свойства их необратимы. Типичными коллоидами являются широко известные латексы по-

ливинилацетата в виде клея или вододисперсионной краски. Коллоидные полимерные системы широко используются в производстве лаков и красок, искусственной кожи.

Истинные растворы полимеров имеют формальное сходство с идеальными системами, основанное на специфике их свойств. Образование раствора полимера всегда предшествует набуханию. Они имеют высокую или даже очень высокую вязкость при низких концентрациях. В них чрезвычайно медленно протекают все процессы установления равновесия: расслаивание на фазы, само растворение, диффузия и т.д. Свойства растворов могут чрезвычайно резко изменяться в зависимости от присутствия посторонних веществ при предельно низких концентрациях их (например, сотые и тысячные доли процента примесей могут полностью прекратить текучесть раствора).

Студни получили широкое распространение при приготовлении пищевых продуктов, особенно искусственных. С ними связаны многие процессы в технологии лакокрасочных покрытий, клеящих веществ, искусственных и синтетических волокон и пленок, в том числе и особенно полимерных мембран, натуральной и синтетической (искусственной) кожи. Различные виды бездымного пороха представляют собой студни нитроцеллюлозы, содержат нитроглицерин и инертные органические растворители. Многие современные взрывчатые вещества также являются своеобразными студнями. Кинофотопромышленность также нельзя представить без студней: на них основано изготовление фотоэмульсий.

Критерием термодинамического сродства компонентов в системе высокомолекулярное вещество – жидкость является изменение свободной энергии смешения компонентов (растворения) –  $\Delta G_{см}$ . Для хорошо совместимых компонентов, образующих истинный раствор,  $\Delta G_{см} \ll 0$ . Для несовместимых компонентов  $\Delta G_{см} \gg 0$ . Если  $\Delta G_{см} \leq 0$ , то полимер в растворителе лишь ограниченно набухает. Совместимость компонентов в полимерных системах обычно рассчитывают по величине химического потенциала системы – первой производной свободной энергии  $\Delta G_{см}$  по концентрации полимера. Изменение химического потенциала при образовании раствора полимера находят из экспериментальных данных по давлению пара над растворами полимеров или по осмотическому давлению этих растворов.

## Работа 7. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Настоящая лабораторная работа поставлена по разд. 2 «Фазовые и физико-химические состояния, переходы и надмолекулярные структуры в полимерах» [1], точнее, по теме «Взаимодействие полимеров с жидкостями» (гл. 9).

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Растворение полимеров с линейными гибкими цепями начинается с набухания – поглощения полимером низкомолекулярной жидкости. При этом идет главным образом диффузия небольших и подвижных молекул растворителя в полимер. Это связано с тем, что в обычных аморфных полимерах макромолекулы упакованы неплотно, и в результате теплового движения гибких цепей между ними образуются очень малые пространства, куда и проникают молекулы растворителя.

Набухание далеко не всегда заканчивается растворением. Очень часто после достижения некоторой степени набухания процесс прекращается. Поэтому системы полимер – растворитель подразделяются на хорошо совместимые (полное растворение), несовместимые (практически нет даже набухания) и ограниченно совместимые (ограниченное набухание).

*Процесс набухания характеризуется степенью набухания, скоростью набухания (точнее, константой скорости набухания), контракцией (сжатием) полимера и давлением набухания.*

Степень набухания  $\alpha$  рассчитывается по уравнению

$$\alpha = (m_t - m_o)/m_o = (v_t - v_o)/v_o, \quad (1)$$

где  $m_t(v_t)$  – масса (объем) набухающего полимера за время  $t$ ;  $m_o(v_o)$  – то же исходного полимера.

Константа скорости набухания  $K_H$  находится графически по уравнению:

$$dm_t/dt = K_H (m_\infty - m_t), \quad (2)$$

где  $m_\infty$  – предельная масса полностью набухшего полимера. Решают это дифференциальное уравнение, после чего строится график в координатах  $\ln(m_\infty - m_t) - t$ . Константа скорости набухания  $K_H$  находится из графика по тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

Контракция (сжатие) полимера  $G$  вычисляется по соотношению

$$G = v_\infty - (v_o - v_t), \quad (3)$$



где  $v_l$  – объем жидкости, поглощенной полимером. Для расчета контракции необходимо знать плотности полимера и жидкости, которые берут из справочников.

Давление набухания развивается в полимере за счет увеличения его объема при поглощении жидкости, если в условиях эксперимента объем системы поддерживать постоянным, не давать полимеру расширяться. Давление набухания  $\pi_n$  можно рассчитать через химический потенциал растворителя  $\Delta\mu_{р-ля}$  в набухающем полимере и парциальный мольный объем растворителя  $v_{р-ля}$  в этой системе:

$$\pi_n = - \Delta\mu_{р-ля} / v_{р-ля}. \quad (4)$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Цель работы:** найти степень и скорость набухания полимеров в воде и водных растворах щелочей и кислот или в органических жидкостях, изучить зависимость этих свойств от концентрации растворов или природы жидкостей, оценить совместимость компонентов.

Объектом изучения являются материалы на основе целлюлозы (бумага различного назначения, картон или что-то другое на основе целлюлозы) или синтетические полимеры. Набухание осуществляют в жидких средах – в воде, растворах щелочей или кислот разной концентрации и природы, в органических растворителях.

### Методика проведения эксперимента

#### *Вариант 1. Изучение набухания материалов на основе целлюлозы*

Весь ход эксперимента фиксируют в рабочем журнале – операции и манипуляции с прибором, навески, время, заслуживающие внимания особенности опыта, наблюдаемые эффекты, расчеты и графики и т.п.

Прибор для набухания материалов на основе целлюлозы изображен на рис. 4. Стекланный цилиндр или стакан 1 с жидкостью снабжен крышкой 4, через которую проходит стержень 5 с дырчатыми пластинами 3. Все металлические детали прибора выполнены из нержавеющей стали.

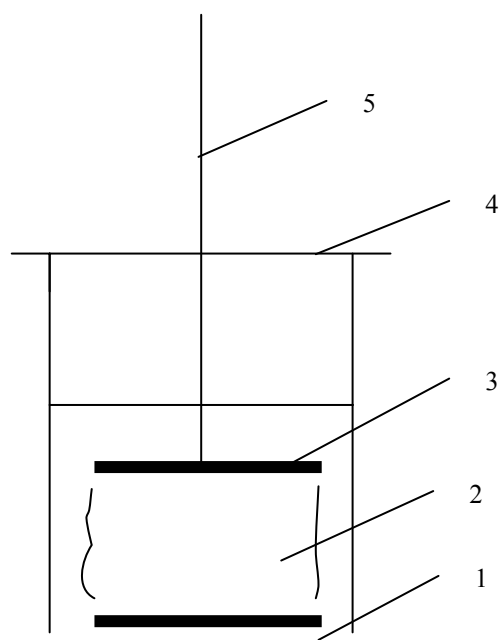
Из листов целлюлозного материала вырезают 5 – 7 кружков с ровными краями диаметром  $30 \pm 1$  мм и отверстием в центре (по размерам пластин 3 и стержня 5).

Стержень 5 с пластинами 3 взвешивают с точностью  $\pm 0,01$  г, нанизывают на стержень кружки исследуемого материала 2 и снова взвешивают. По разности весов находят массу кружков целлюлозного материала.

В стеклянный цилиндр 1 наливают 40 мл воды или раствора щелочи (кислоты) заданной преподавателем концентрации и опускают в жидкость стержень с полимером на 15 с. **Секундомер включают** в момент начала этой операции **и не выключают** до завершения полного набухания полимера (*до конца всего эксперимента*). За эти 15 с целлюлозный материал успевает полностью смочиться жидкостью, заполнятся все его капилляры и пустоты смачивающей жидкостью, и захваченная им жидкость будет хорошо удерживаться в нем за счет так называемого «фитильного эффекта».

Набухание же начинается с момента соприкосновения полимера с жидкостью, вот почему время набухания отсчитывается с этого момента.

По истечении 15 с стержень с полимером вынимают из жидкости и тщательно **стряхивают (!)** избыток жидкости с металлических частей. Затем осторожно фильтровальной бумагой снимают капельки жидкости, оставшиеся на стержне и в отверстиях нижней и верхней пластин, *стараясь не коснуться при этом образца полимера*, чтобы не захватить с него часть удерживаемой им жидкости. Когда эта операция удаления избыточной жидкости считается законченной, стержень с полимером и



**Рис. 4.** Прибор для набухания целлюлозы и бумаги: 1 – стакан с жидкостью; 2 – набухающий полимер; 3 – пластины для удержания полимера; 4 – крышка; 5 – стержень

удерживаемой полимером жидкостью взвешивают, отмечают момент времени взвешивания по **работающему** секундомеру и записывают в рабочий журнал первый результат измерения: время набухания и вес стержня с его «начинкой».

Затем стержень с набухающим полимером с весов переносят в стакан с жидкостью для очередного контакта полимера с исследуемым раствором в течение 15 с. Эти 15 с отмечают по работающему секундомеру, не выключая его. После этого стержень с набухающим полимером вынимают из жидкости и **в точности повторяют** предыдущие операции по стряхиванию избытка захваченного раствора, удалению капелек жидкости с металлических частей прибора, взвешиванию и записи результатов. При этом следят, чтобы на чашке весов не было жидкости, случайно оставшейся от предыдущего взвешивания. При тщательном проведении эксперимента результат второго взвешивания немного больше первого – ведь идет набухание, проникновение жидкости в полимер, и вес полимера с жидкостью, естественно, увеличивается.

Описанные выше операции повторяют до тех пор, пока набухание не завершится – вес стержня с полимером и захваченной жидкостью перестанет изменяться. Набухание завершается в течение нескольких минут, так что общая продолжительность опыта с одним раствором составляет 3 – 15 мин, редко – больше. После окончания работы с данным раствором переходят к опытам с раствором другой концентрации.

Результаты всех экспериментов фиксируют в рабочем журнале в форме табл. 3, приведенной ниже в качестве примера.

*Протокол ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ  
ПО НАБУХАНИЮ ПОЛИМЕРОВ*

Масса стержня 94,48 г  
Масса стержня с картоном 95,23 г  
Масса картона ( $m_0$ ):  $95,23 - 94,48 = 0,75$  г

*Таблица 3*

**Результаты опытов по набуханию картона в растворе КОН**

Вода		Концентрация КОН в растворе, %							
		0,1		0,5		...		2,5	
				$\tau$ , с	$m_\tau$ , Г				
				0	95,23				
				75	96,31				

Окончание табл. 3

Вода		Концентрация КОН в растворе, %							
		0,1		0,5		...		2,5	
				108	96,62				
				...	...				
				600	97,45				
				628	97,45				

После завершения работы со всеми растворами результаты показывают преподавателю для просмотра и подписи. Посуду и прибор для набухания промывают водопроводной водой, все споласкивают дистиллированной водой и сдают преподавателю. Рабочее место приводят в порядок.

### **Вариант 2. Изучение набухания синтетических полимеров**

Полимеры используют в виде гранул или других однородных частиц (таблеток, нарезанных кусочков пленки или пластины и т.п.). На аналитических весах с точностью  $\pm 0,0002$  г взвешивают 0,2 – 0,3 г полимера (одну или несколько гранул) и помещают навеску в стаканчик с 20 мл растворителя. Преподаватель обычно предварительно указывает, какие растворители и сколько наименований их надо взять для эксперимента – обычно 3 – 4 различные органические жидкости. Сразу же включают секундомер, и его уже **не выключают** до завершения всего эксперимента.

В ходе эксперимента перемешивать полимер с жидкостью в принципе нет необходимости, но перемешивать изредка и не сильно все же надо, чтобы избежать слипания частиц полимера.

По прошествии 15 – 20 мин образец полимера извлекают из жидкости с помощью пинцета, обсушивают на фильтровальной бумаге и опять взвешивают. За счет поглощения жидкости вес полимера увеличится. Записывают полученный результат, фиксируя в это время продолжительность контакта полимера и жидкости с помощью невыключенного секундомера. После этого полимер вновь помещают в жидкость для набухания.

Операцию набухания и взвешивания повторяют несколько раз (до 10), опыт прекращают по достижении постоянства веса набухающего полимера (когда имеет место ограниченное набухание) или после обсуждения с пре-

подавателем на определенном этапе набухания (при неограниченном набухании, заканчивающемся растворением полимера).

Результаты экспериментов фиксируются в таблице, аналогичной табл. 3.

**Обработка результатов экспериментов.** Результаты опытов по набуханию полимера обрабатывают с целью расчета степени и скорости набухания, выявления зависимости набухания от природы растворителя, оценки совместимости полимера и растворителя и так далее, т.е. выполнения целей работы. Покажем обработку результатов на примере набухания картона в щелочных растворах.

Вначале таблицу экспериментальных данных переводят в таблицу результатов опытов без учета веса стержня и так называемого «фитильного эффекта» – захвата целлюлозным материалом (картоном например) воды за счет заполнения водой капилляров в нем. Для этого из полученных в эксперименте масс набухающего полимера необходимо вычесть вес стержня и вес захваченной «фитильной» воды. Последняя находится по разности весов в первом взвешивании и массы стержня с полимером, в нашем случае это разность  $96,31 - 95,23 = 1,08$  (г). Поэтому результаты опытов по набуханию картона в 0,5%-ном растворе КОН будут выглядеть следующим образом (табл. 4).

Таблица 4

**Обработка результатов опытов по набуханию полимера**

$t, c$	$m_t, \Gamma$	$\alpha_t$	$\ln(\alpha_\infty - \alpha_t)$
0	$0,75 = m_0$		–
108	$1,06 = 96,62 - 94,48 - (96,31 - 95,23)$	1,41	$\ln(2,22 - 1,41) = \ln 0,81 = 0,78$
...	...	...	...
600	1,89	2,22	–
628	1,89	2,22	–

Аналогичный пересчет осуществляют и для растворов других концентраций и чистого растворителя. Составляют уже настоящую таблицу экспериментальных данных по набуханию полимера в воде, по форме такую

же, как табл. 3. По данным этой таблицы рассчитывают характеристики набухания.

Сначала вычисляют степень набухания полимера  $\alpha_t$  в жидкости по формуле (1), определяют предельную степень набухания  $\alpha_\infty$  как достигнутое постоянное значение  $\alpha_t$ . Затем рассчитывают значения  $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t)$  для нахождения по соотношению (2) константы скорости набухания. Все значения степеней набухания и логарифмов заносят в табл. 4.

С целью иллюстрации полученных результатов строят график зависимости степени набухания  $\alpha_t$  от продолжительности набухания  $t$  для всех исследованных систем (разных концентраций растворов). Из этого графика будет видно, как влияет природа растворителя (концентрация КОН например) на степень набухания полимера. Нетрудно будет и определить предельную степень набухания  $\alpha_\infty$ , что и делают.

Зная предельную степень набухания полимера в конкретном растворителе, по данным табл. 4 строят график зависимости  $\ln(\alpha_\infty - \alpha_t)$  от  $t$ , и по наклону прямой к оси абсцисс вычисляют константу скорости набухания. Найдя таким образом константы скорости набухания полимера в растворах разной концентрации, строят график зависимости этих констант от концентрации раствора для наглядности этой зависимости.

По всем полученным результатам судят о совместимости полимера и растворителя, степени набухания и скорости набухания. Результаты обсуждают, оформляют отчет по работе, предъявляют его преподавателю и защищают выполненную лабораторную работу.

### **Оформление отчета по лабораторной работе**

Отчет по лабораторной работе оформляют на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным на с. 4 настоящего издания, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

## **Защита лабораторной работы. Контрольные задания и вопросы. Литература**

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изучить теорию вопроса, **конкретно** – тему «Взаимодействие полимеров с жидкостями» – гл. 9, с. 175 – 229 (изучается только часть вопросов, изложенных в этой главе, их указывает преподаватель). Эта глава находится в разд. 2 «Фазовые и физические состояния, переходы и надмолекулярные структуры в полимерах» [1], **фактически** – знать ответы на вопросы, помещенные в [1] на с. 228 – 229 (указываются преподавателем), а в [3] на с. 31 (вопросы 20 и 21 – вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляют оценку в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и знание теоретического материала по теме.

### **Раздел 3. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

#### **МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ**

Широкое использование полимерных материалов в технике в значительной степени обусловлено их ценными механическими свойствами: высокой прочностью, в ряде случаев не уступающей прочности стали, со способностью при малой прочности к большим обратимым деформациям и др.

Среди большого комплекса механических свойств полимеров наиболее важны деформационные, прочностные и фрикционные свойства.

Деформационные свойства полимеров характеризуются модулем упругости  $E$  и деформационной кривой, выражающей зависимость относительной деформации полимера  $\varepsilon$  от приложенного напряжения  $\sigma$  при постоянной температуре. Вид кривой зависит от физического и фазового состояния полимера и от температуры внутри одного состояния. От них же

зависит и модуль упругости, рассчитываемый по закону Гука  $\sigma = E \cdot \varepsilon$  из кривых деформация – напряжение.

У полимеров в высокоэластическом состоянии модуль упругости сравним с модулем упругости газов. Высокоэластичность – проявление релаксационных свойств полимера.

Релаксационные явления в полимерах, а именно: релаксация напряжения и релаксация деформации, запаздывающая упругость, упругий гистерезис и механические потери, отличие динамических свойств от статических – объясняют неравновесным состоянием полимера, и, как следствие, неравновесности состояния – "физическим старением" полимеров в процессе эксплуатации и хранения.

При деформации полимеров в стеклообразном или в кристаллическом состоянии при «критических» напряжениях развивается **вынужденная высокоэластичность**, связанная с проявлением неравновесного состояния полимера. Модуль упругости таких полимеров составляет сотни и тысячи килограммов на квадратный сантиметр. При низких температурах эти полимеры становятся хрупкими, неэластичными. Температура, ниже которой полимеры разрушаются хрупко, называется температурой хрупкости  $T_{хр}$ , а иногда температурой морозостойкости по аналогии с температурой стеклования, определяющей теплостойкость полимера. Обычно пластмассы эксплуатируются в диапазоне  $T_{ст} - T_{хр}$ .

Деформация полимеров в вязкотекучем состоянии – это их течение. Чаще всего полимеры текут так, как неньютоновские жидкости, т.е. при течении не подчиняются закону течения жидкостей Ньютона, их вязкость изменяется в зависимости от величины напряжения и (или) скорости сдвига. Другая характерная особенность течения полимеров – развитие высокоэластической деформации при течении, а при больших скоростях сдвига – «механическое» стеклование. На последнем основано формование волокон и пленок из полимеров. Третья особенность течения полимеров – проявление необычных эффектов при течении, а именно:

- 1) развитие нормальных напряжений, действующих перпендикулярно стенке канала, по которому течет полимер, и достигающих по-



- рой достаточно больших значений, особенно при высоких скоростях течения;
- 2) эффекты Вассенберга, наиболее впечатляющим из которых является наматывание расплава полимера на мешалку и перемещение расплава вверх по мешалке;
  - 3) разбухание экструдата, выражающееся в увеличении в несколько раз диаметра струи полимера, вытекающей из канала любой формы;
  - 4) своеобразное проявление неустойчивого течения расплава полимера при высоких скоростях, проявляющееся в искажении формы струи полимера, появлении на ее поверхности шероховатости, искажений типа бамбука, вмятин и неровностей вплоть до разрыва струи на отдельные фрагменты, сопровождающегося хлопками;
  - 5) эффект входа, который заключается в существовании в канале, по которому течет полимер, области повышенной длины, в которой идет формирование профиля потока. Эта длина формирования потока примерно в 10 раз превышает таковую для низкомолекулярных жидкостей и ответственна за так называемое «стержневое» течение полимера.

Полимеры отличаются высокой прочностью. Их прочность зависит от величины приложенного напряжения, длительности действия нагрузки и температуры, так что полимер может разрушаться и при приложении небольших напряжений. Для полимеров введена очень важная характеристика – долговечность – время, которое проходит от момента приложения силы к полимеру до момента его разрушения. После приложения любой нагрузки к полимеру в нем могут появиться и начать развиваться микротрещины, которые постепенно растут и в конце концов прорастают через поперечное сечение образца – происходит разрушение. Поэтому для полимеров изучают температурно-временную зависимость прочности. Зависимость прочности полимеров от температуры характеризуется деформационно-прочностными кривыми, по которым можно указать области эксплуатации и переработки полимеров, формования волокон и пленок.

Прочность полимеров определяется также молекулярной массой, характером надмолекулярной структуры, наличием в полимерах регуляторов структуры, наполнителей и пластификаторов. Так называемая "физическая" модификация позволяет в широких пределах регулировать механические свойства полимеров без изменения их химической структуры. Стандартные механические испытания полимеров проводятся на лабораторных занятиях по дисциплине «Технологии переработки пластмасс» специальности 240502 – технология переработки пластмасс и эластомеров. Различные методы механических испытаний подробно описаны в [6].

## **Работа 8. ИЗУЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Настоящая лабораторная работа поставлена по разд. 3 «Свойства полимеров» [1], точнее, по теме «Механические свойства полимеров» – гл. 10, с. 230 – 305.

**Цель работы** – изучить релаксацию деформации и релаксацию напряжения в полимерах.

**Релаксация деформации.** Образцы специальной резины (*получить у лаборанта!*) имеют форму прямоугольных полос длиной 7 и шириной 1 см. Полоски вырезают по металлической линейке, положив резину на лист текстолита. В средней части образца наносят краской две поперечные рабочие метки на расстоянии 4 см друг от друга. Один конец образца зажимают в штативе, к другому подвешивают груз весом 5 – 20 г. Предварительно около образца закрепляют металлическую линейку или миллиметровую бумагу или подсоединяют индикатор длины для подсчета растяжения образца. Отсчет ведут по меткам, нанесенным на образец, через каждые 5 мин. до прекращения растяжения. Опыт проводят на 2 – 4 образцах. По результатам экспериментов строят деформационную кривую и рассчитывают модуль упругости.

**Релаксация напряжения.** Образцы специальной резины в форме прямоугольных полос длиной 7 и шириной 1 см с двумя рабочими метками на расстоянии 4 см друг от друга растягивают на специальной установке на

заданную длину (указывается преподавателем) и удерживаются в таком состоянии (деформация постоянна). Измеряют удерживающее эту деформацию напряжение. Измерение проводят через каждые 3 мин. в течение 30 – 40 мин. Строят график зависимости напряжения от времени. Измерения проводят на 2 – 4 образцах. По результатам экспериментов строят кривые релаксации напряжения, рассчитывают релаксационный модуль и обсуждают изменение модуля упругости во времени.

**Релаксация напряженных образцов.** Образцы полимерных изделий (2 – 4 штуки) в напряженном состоянии выдерживают в кипящей воде. Перед погружением в воду замеряют размеры образцов (лопаточки, пластины, заготовки пуговиц и другие). Через каждые 10 мин выдержки образцы извлекают и замеряют. Измерения продолжаются в течение 1 – 1,5 ч. Строят график зависимости размеров образцов от длительности высокотемпературной выдержки. Результаты обсуждаются.

### **Оформление отчета по лабораторной работе**

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным на с. 4 настоящего издания, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

### **Защита лабораторной работы.**

#### **Контрольные задания и вопросы. Литература**

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изучить теорию вопроса, **конкретно** – тему «Механические свойства полимеров» – гл. 10, с. 230 – 305. Эта глава находится в разд. 3 «Свойства полимеров» [1], **фактически** – знать ответы на вопросы, помещенные в [1] на с. 303 – 304 (гл. 10), а также в [3] на с. 32 (вопросы 28 – 37, это вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляют оценку в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и знание теоретического материала по теме.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

По поведению в поле электрических сил все полимеры делятся на диэлектрики, полупроводники и полиэлектrolиты.

Большинство полимерных материалов по своей природе – диэлектрики, изоляторы. Основными характеристиками диэлектриков являются:

- диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери, дипольный момент;
- удельное электрическое сопротивление и обратная ему величина – электропроводность (электрическая проводимость);
- статическая электризация;
- прочность на пробой (электрическая прочность);
- дугостойкость (стойкость в электрической дуге) и трекинговая стойкость (стойкость к электрической искре);
- способность переходить в электретное состояние.

Диэлектрики характеризуются очень высокими значениями удельного электрического сопротивления ( $10^{13} - 10^{19}$  Ом·см), весьма низкой электрической проводимостью и высокой электрической прочностью (до  $10^6$  В/см). Это обусловило их широкое применение в народном хозяйстве в качестве электроизоляционных материалов.

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  большинства полимеров невысока (1,1 – 2,5), а тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg}\delta$  обычно не превышает 0,001. Обе характеристики сильно зависят от температуры и частоты приложенного электрического поля. Для описания поведения полимеров в переменном электрическом поле, сопоставления этого поведения с поведением полимера в поле переменных механических сил и с целью удобства математической обработки и физической интерпретации явления введено понятие комплексной, обобщенной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*$ :

$$\epsilon^* = \epsilon' + i \cdot \epsilon'' , \quad (1)$$

где  $i = \sqrt{-1}$ , а  $\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \operatorname{tg}\delta$ ;  $\varepsilon'$  (или просто  $\varepsilon$ ) называют действительной диэлектрической проницаемостью, фактически это диэлектрическая проницаемость в постоянном электрическом поле;  $\varepsilon''$  – мнимая диэлектрическая проницаемость, ее в технологии переработки пластмасс называют еще фактором диэлектрических потерь;  $\operatorname{tg}\delta$  – диэлектрические потери полимера, характеризующие рассеяние энергии электрического поля в полимере и выделение ее в виде тепла.

Изучение температурной и частотной зависимости  $\varepsilon'$  и  $\operatorname{tg}\delta$  позволяет надежно и точно устанавливать области релаксационных переходов у полимеров и их зависимость от температуры, химического строения, стереорегулярности цепей, кристалличности и других факторов.

Полимерными полупроводниками являются высокомолекулярные вещества с системой сопряжения в основной цепи. Известны три точки зрения на механизм переноса тока в полимерных полупроводниках: зонный, туннельный и перескоковый. Теоретически доказано, что на основе полимеров могут быть получены сверхпроводники, работающие при температуре жидкого воздуха.

Полиэлектролиты – полимеры, содержащие ионогенные группы, способные диссоциировать в воде. Они используются для получения ионообменных смол, нашедших широчайшее применение в самых разнообразных областях науки и техники, в быту и промышленности. С помощью их воспроизводят работу мышечной ткани, изучают конформации макромолекул в растворах. Электрические свойства полимеров подробно описаны в [4], где можно найти много полезных сведений о них [4].

### **Работа 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ТАНГЕНСА УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ПОЛИМЕРОВ**

Настоящая лабораторная работа поставлена по разд. 3 «Свойства полимеров» [1], точнее, по теме «Электрические свойства полимеров» – гл. 11, с. 306 – 320.

**Цель работы** – экспериментально найти диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь полимерных диэлектриков, изучить электрические свойства полимеров.

**Эксперимент.** Измерения проводят на приборе типа TR-9701 венгерского производства. Описание прибора и правила работы на установке взяты из инструкции по эксплуатации прибора. Прибор позволяет изучать диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери в интервале частот 30 – 30 000 Гц при комнатной температуре. Образцами для измерения служат полимеры в виде пленок, листов, тканей, матов и т.п. Форма образца – круг диаметром 100 мм. Толщина образца – любая от 50 мкм до 5 мм.

*Принцип измерения.* Измеряют емкость конденсатора с полимером и диэлектрические потери полимера на приборе типа TR-9701, в строгом соответствии с правилами эксплуатации прибора и методикой работы на нем, под наблюдением преподавателя или лаборанта. По полученным данным рассчитывают диэлектрическую проницаемость полимера и диэлектрические потери в нем для каждой заданной частоты. В задании к лабораторной работе указывается количество образцов, их тип, частоты поля, при которых производят измерения.

Ниже дается описание установки, правила ее эксплуатации, методика измерений емкости конденсаторов и нахождения диэлектрических потерь, обработка экспериментальных результатов.

### **Описание установки и методика измерения диэлектрической проницаемости тангенса угла диэлектрических потерь полимерных материалов**

Принципиальная схема установки для измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь листовых полимерных материалов приведена на рис. 5. На схеме показаны курбели (рукоятки управления) прибора, их нумерация соответствует наклейкам на отдельных приборах установки, чтобы исключить возможные ошибки при работе с ними.

Установка TR-9701 состоит из четырех основных блоков, соединенных специальными кабелями:

- электронный генератор сигналов (I);
- измерительный мост (II);
- измерительный конденсатор (III);
- индикатор (IV).

Электронный генератор сигналов способен вырабатывать сигнал амплитудой до 3,5 В и частотой от 30 Гц до 300 кГц. Мощность сигнала на выходе невелика – сотые доли ватта. Ток на выходе генератора – синусоидальный.

### Схема установки

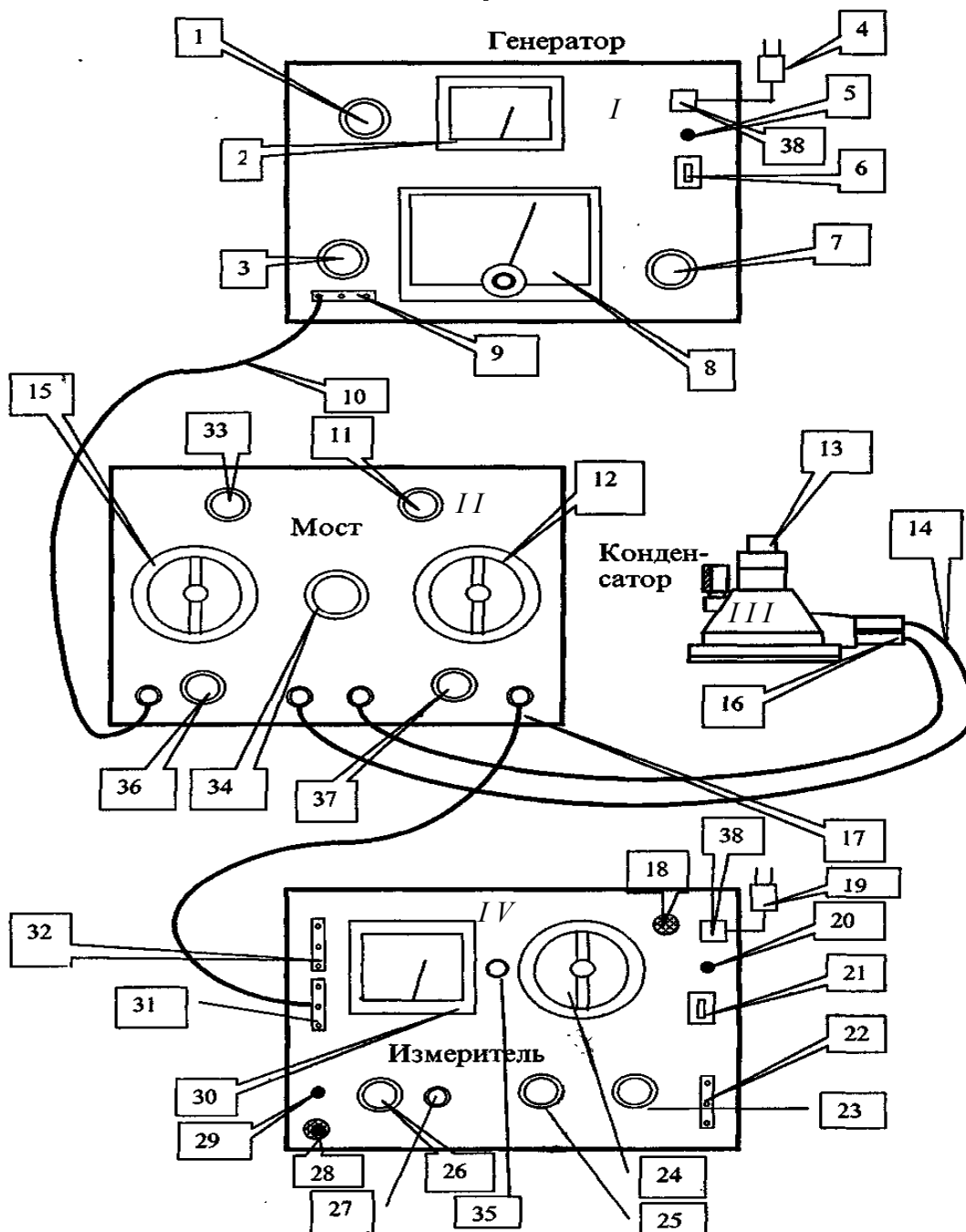


Рис. 5. Схема установки

## Условные обозначения на схеме установки и наклейках приборов

1. Регулятор плавной подстройки амплитуды выходного сигнала генератора.
2. Прибор контроля амплитуды выходного сигнала генератора.
3. Переключатель грубой регулировки выходного сигнала генератора.
4. Сетевой шнур питания генератора.
5. Сетевой предохранитель и индикаторная лампа генератора.
6. Тумблер «Сеть: вкл/выкл» генератора.
7. Переключатель фиксированных частот и частотных диапазонов генератора.
8. Регулятор плавной настройки частоты генератора.
9. Розетка вывода сигнала частоты генератора.
10. Кабель высокой частоты, соединяющий генератор и мост.
11. Переключатель грубого переключения емкости моста.
12. Переменный конденсатор с циферблатом (указатель емкости).
13. Прижимной винт и микрометр измерительного конденсатора.
14. Кабель высокой частоты, соединяющий мост и измерительный конденсатор.
15. Переменный резистор  $A_1$  измерения тангенса угла диэлектрических потерь с циферблатом (указатель  $\operatorname{tg}\delta$ ).
16. Штекеры измерительного конденсатора.
17. Кабель высокой частоты, соединяющий мост и индикатор.
18. Сигнальная лампа сети индикатора.
19. Сетевой шнур индикатора.
20. Предохранитель индикатора.
21. Тумблер «Сеть: вкл/выкл» индикатора.
22. Телефонный выход индикатора.
23. Переключатель диапазонов частот индикатора.
24. Регулятор грубой настройки частот индикатора.
25. Регулятор полосы пропускания индикатора.
26. Переключатель чувствительности индикатора.
27. Регулятор калибровки индикатора.
28. Заземление индикатора.
29. Кнопка калибровки индикатора.
30. Измерительный прибор индикатора.



31. Асимметричный вход индикатора.
32. Симметричный вход индикатора.
33. Резистор А2 измерения тангенса угла диэлектрических потерь.
34. Переключатель диапазонов измерений моста.
35. Регулятор плавной настройки частоты индикатора.
36. Ручка плавной регулировки резистора А1 при измерении тангенса угла диэлектрических потерь.
37. Ручка плавной регулировки емкости конденсатора моста.
38. Вводы сетевых шнуров генератора и индикатора.

Генератор I имеет регулятор плавной настройки частоты 8 и переключатель фиксированных частот и частотных диапазонов 7. Подстройка амплитуды выходного сигнала осуществляется регулятором плавной подстройки амплитуды 1 в соответствии с измерительным прибором 2, стрелка которого устанавливается на «ноль». Генератор имеет переключатель грубого переключения амплитуды выходного сигнала 3, наибольший уровень сигнала на выходе генератора появляется при переключателе, установленном в положении «-1». Другие обозначения на генераторе: 6 – тумблер включения «сеть», 5 – сетевой предохранитель и индикаторная лампа включения сети, 4 – шнур для включения генератора в сеть, 38 – место ввода шнура в генератор, 9 – розетка вывода выходного сигнала частоты по кабелю 10.

**Измерительный мост** состоит из двух основных регуляторов – регулятора сопротивления плеча моста – переменного резистора А1 15 и регулятора емкости моста – переменного конденсатора 12. Каждый из этих двух регуляторов имеет дополнительный регулятор, обеспечивающий очень плавную регулировку переменного резистора 15 – резистор 36 и очень плавную регулировку переменной емкости 37 – регулятор емкости 37. Резистор 15 и емкость 12 снабжены циферблатами, по которым можно судить о той емкости или сопротивлении, которые установлены на данный момент.

На блоке измерительного моста имеется также переключатель ступенчатой установки частоты сигнала и тангенса угла диэлектрических по-

ть 34. Установка этого регулятора выполняется в соответствии с частотой сигнала от генератора и от емкости измерительного конденсатора.

Мост соединяется одним кабелем 10 с генератором к его розетке 9, другим 17 – к измерителю к его розетке 31, третьим (двойным) 14 – к измерительному конденсатору. Кроме того, мост имеет регулятор дополнительной регулировки сопротивления – резистор 33 и регулятор дополнительной емкости 11.

**Измерительный конденсатор** имеет две стальные круглые пластины диаметром 95 мм каждая, между которыми помещается листовый диэлектрик в виде прямоугольника, квадрата или круга. Размеры помещаемого диэлектрика должны быть немного больше размеров пластин конденсатора, чтобы края материала выходили за края пластин конденсатора, еще лучше, чтобы они точно совпадали. В последнем случае достигается наибольшая точность измерений емкости конденсатора и тангенса угла диэлектрических потерь материала. Конденсатор соединяется с мостом двойным кабелем 14 от клемм 16. Конденсатор имеет прижимной винт и микрометр 13, измеряющей толщину установленного материала. Верхняя и часть винта на конденсаторе предназначена для перемещения верхней пластины конденсатора.

**Индикатор – измеритель установки** – представляет собой мультиметр частотный милливольтметр. Настройка частоты данного индикатора на частоту генератора производится переключателем диапазонов 23, переменным конденсатором грубой 24 и плавной 35 настройки. Однако настроенная частота на индикаторе может не соответствовать той частоте, которая установлена на генераторе, особенно сильно это проявляется на высоких частотах в сотни килогерц. Для более точной настройки ручку регулятора 24 устанавливают в такое положение, при котором приемник-измеритель будет воспринимать сигнал наибольшей амплитуды (по отклонению стрелки измерительного прибора индикатора 30).

Индикатор имеет лампу-указатель красного цвета 18, загорающуюся при включении прибора тумблером 21. Подсоединение индикатора к электрической сети осуществляется с помощью шнура 19, 20 – сетевой предохранитель индикатора.

Индикатор снабжен регуляторами 27 и 26 для калибровки прибора по частоте внешней электрической сети и переключателем полосы пропускания промежуточного сигнала измерителя 25, который при проведении лабораторной работы устанавливается в положение 10 или 100 Гц. Кнопка 29 служит для кратковременной проверки калибровки прибора во время длительной работы индикатора.

Индикатор имеет два входа – асимметричный (снизу – 31) и симметричный (верхний – 32) входы. При проведении лабораторной работы подключение измерительного моста от клеммы 17 осуществляется кабелем к асимметричному входу 31 индикатора как к наиболее высокоомному и наиболее чувствительному входу измерителя. Индикатор снабжен также телефонным выходом 22, который в лабораторной работе не используется.

### **Подготовка установки к работе**

Прежде всего убедитесь, что электронный генератор и индикатор надежно заземлены, а тумблеры «Сеть» генератора и индикатора находятся в положении «Выключено».

Установить переключатель амплитуды выходного сигнала 3 генератора в положение «-1», при котором достигается максимальная амплитуда выходного сигнала генератора.

Убедиться в надежности и правильности соединения штекеров с гнездами кабеля 17, соединяющего мост с индикатором, и кабеля 10, соединяющего мост с генератором.

Один из штекеров кабеля, соединяющего генератор с мостом, должен быть включен до упора центральной жилой в основное гнездо розетки выхода 9 генератора, а боковой (заземляющей) жилой – в гнездо заземления этой розетки 9 генератора. Штекер другого конца этого кабеля должен быть вставлен до упора в левое гнездо моста (см. подсоединение по рис. 5).

Штекер кабеля, который соединяет мост с измерителем, должен быть включен до упора центральной жилой в гнездо асимметричного (нижнего) входа индикатора 31. Неполная вставка может повлечь за собой подключение симметричного (верхнего) входа индикатора, что уменьшит чувствительность прибора вследствие уменьшения входного сопротивления, а

следовательно, снизит точность измерений на всех частотах генератора. Боковой (заземляющий) штекер этого кабеля должен быть вставлен до упора в гнездо заземления индикатора асимметричного входа 31 (верхнее гнездо асимметричного входа индикатора). Штеккер другого конца этого кабеля должен быть вставлен до упора в правое гнездо моста (см. подключение по рис. 5).

Вилка головного телефона, если он есть, должна быть вынута из розетки 22 подключения телефона индикатора, так как при введении вилки в гнездо телефона происходит автоматическое отключение стрелочного прибора индикатора, и отклонение его стрелки, необходимое для измерений, наблюдаться не будет, она всегда будет установлена на "нуль".

Переключатель величины полосы пропускания промежуточного сигнала индикатора 25 желательно установить в положение "10 Гц", так как при более широкой полосе пропускания (100 Гц) промежуточный сигнал хотя и будет сильнее, но точность измерений станет значительно меньше, особенно на низких частотах (несколько десятков или сотен Герц).

### **Включение установки в электрическую сеть**

Прежде чем включать установку в сеть, убедитесь, что электронный генератор и измеритель надежно заземлены, генератор соединен кабелем с мостом, а мост – с измерителем, все штекеры надежно вставлены в свои гнезда, измерительный конденсатор также соединен с мостом, а тумблеры «Сеть» генератора и измерителя находятся в положении «Выключено».

Вставить в розетку электросети вилку шнура 4 генератора и включить его тумблером 6, при этом должна загореться лампа освещения шкалы настройки частоты генератора 2 и лампа красного цвета «Сеть».

Вставить в розетку электросети вилку шнура 19 измерителя и включить его тумблером 21, при этом должна загореться красная лампа 18, свидетельствующая о наличии напряжения на выводах накала электровакуумных ламп измерителя.

До начала измерений необходимо прогреть генератор и измеритель в течение 7 – 10 мин. Если измерения начать до прогрева приборов, то ре-

зультаты измерений будут неверными вследствие низкой чувствительности измерителя, низкой амплитуды выходного сигнала генератора и отклонений его частоты.

### **Установка полимерного материала в конденсатор**

Поворотом прижимного винта с микрометром 13 конденсатора III поднять его верхнюю пластину так, чтобы расстояние между пластинами было в 1,5 – 2 раза больше толщины полимерного материала.

Деревянной или пластмассовой линейкой измерить диаметр пластин конденсатора, вставив линейку между пластинами конденсатора. Диаметр должен быть измерен с точностью не менее 0,5 мм, так как емкость конденсатора пропорциональна квадрату его диаметра и даже небольшая ошибка в измерении диаметра пластин конденсатора приводит к гораздо большей ошибке вычислений диэлектрической проницаемости.

Перед установкой полимерного материала между пластинами конденсатора необходимо убедиться в его низкой влажности и в отсутствии на поверхности раковин, царапин, сколов и тому подобного, так как их наличие снижает точность вычислений.

При установке полимерного материала обратить внимание на совпадение краев пластин конденсатора с краями диэлектрика по всей окружности пластин конденсатора. Несовпадение этих краев как в ту, так и в другую сторону приводит к снижению точности измерений.

Поворотом прижимного винта 13 конденсатора зажать достаточно плотно полимерный материал между пластинами конденсатора, измерить и записать толщину материала микрометром (цена деления микрометра 0,01 мм).

### **Подготовка моста к измерениям**

Подготовка моста к измерениям заключается в установке его переключателей (кurbелей) в исходные положения в соответствии с заданием преподавателя на работу.

Прежде всего убеждаются, что мост соединен кабелями с генератором, измерителем и конденсатором. Затем в «нулевое» положение устанавливают курбель 11 – переключатель грубого переключения измерения емкости моста и курбель 33 – резистор А2 измерения тангенса угла диэлектрических потерь. Переключатель 34 диапазонов измерения моста устанавливают на диапазон частот, при которых предполагаются изменения.

Ручку регулировки емкости 12 на блоке моста устанавливают таким образом, чтобы измеряемая емкость заведомо значительно отличалась от емкости конденсаторов в приборе. Рекомендуется установить указатель переменного конденсатора 12 моста в положение 1100 пФ (на максимум).

Переменный резистор 15 измерения тангенса угла диэлектрических потерь также устанавливают в положение «максимум».

### **Подготовка измерителя к работе**

Убеждаются, что измеритель подключен к сети и прогрелся достаточное время, регулятор полосы пропускания 25 установлен в положение «10 Гц» или «100 Гц», головной телефон 22 отключен, все кабели подсоединены правильно, а регулятор калибровки 27 установлен в крайнее левое положение (против часовой стрелки).

Далее необходимо провести **калибровку** прибора по частоте тока в электрической сети 50 Гц. Для этого переключатель чувствительности 26 измерителя ставят в положение «Калибровка», переключатель диапазонов 23 – на диапазон 30 – 300 Гц. Сначала вращением регулятора 24 грубой частотной настройки, а затем с помощью регулятора 35 плавной частотной настройки добиваются установки стрелки измерительного прибора 30 в максимальное положение.

Для более точной калибровки необходимо кратковременно нажать кнопку 29 калибровки прибора, стрелка измерительного прибора 30 в это время покажет максимально возможное отклонение. После отпускания кнопки 29 стрелка измерительного прибора 30 вернется в прежнее положение. Теперь вращением регулятора калибровки 27 надо как можно бли-

же подвести стрелку измерительного прибора 30 к максимально возможному отклонению, достигаемому с помощью кнопки 29.

Калибровка считается законченной, когда показания стрелки измерительного прибора наиболее близки к максимально возможному отклонению, которое можно в любое время проверить, если нажать кнопку 29.

### **Настройка частоты измерителя на частоту генератора**

Необходимо прежде всего установить «нуль» на приборе 2 и регулятором 1 частоту, на которой будут проводиться измерения. Поворотом рукоятки переключателя ступенчатой регулировки частоты генератора 7 устанавливают заданную преподавателем фиксированную частоту выходного сигнала генератора или интервал частот. Если устанавливается интервал частот, то заданную частоту выходного сигнала устанавливают поворотом ручки плавной настройки частоты 8 генератора.

Далее необходимо установить частоту измерителя, точно соответствующую частоте генератора. Это достаточно сложная и кропотливая задача. О точности настройки частот судят по максимальному отклонению стрелки измерительного прибора 30, соответствующему максимальной амплитуде сигнала на выходе измерителя. Настройку осуществляют следующим образом.

Переключателем диапазонов 23 выбирают тот же диапазон, что и на генераторе по переключателю 7. Поворотом рукоятки грубой настройки частоты измерителя 24 настраивают измеритель примерно на ту же частоту, на которую настроен генератор. Это легко фиксируется по кратковременному отклонению стрелки прибора 30. Переключатель чувствительности 26 измерителя переводят в положение средней чувствительности, такое, чтобы стрелка измерительного прибора 30 не зашкаливала, но основательно отклонялась вправо. Далее вращением ручки плавной регулировки частоты измерителя 35 влево и вправо добиваются такого ее положения, чтобы стрелка прибора 30 показывала наибольшее значение тока. Если прибор зашкаливает, то необходимо уменьшить чувствительность прибора

поворотом ручки 26 и снова подстроить частоту ручкой плавной настройки частоты 35. Если же стрелка прибора 30 отклоняется вправо слишком мало, необходимо повысить чувствительность поворотом ручки 26, подстраивая частоты ручкой 35.

Подстройка частот измерителя и генератора считается выполненной, когда стрелка прибора 30 остается на максимальном значении, а переключатель чувствительности измерителя 26 – в положении максимальной чувствительности.

### **Измерение емкости конденсатора с полимерным диэлектриком**

После настройки частоты измерителя на частоту генератора приступают к измерению емкости конденсатора с полимерным материалом. Для этого вращением рукоятки конденсатора 12 на измерительном мосту ориентировочно находят положение, при котором стрелка измерительного прибора 30 показывает минимальное значение. Более точно это делают вращением курбеля 37 плавной регулировки емкости конденсатора.

Если окажется, что чувствительность измерителя можно повысить, то это делают переключателем 26, а затем повторяют работу с рукоятками 12 и 37 под контролем измерительного прибора 30, добиваясь минимальных его показаний. Если окажется, что емкость конденсатора будет больше 1600 пФ (максимального показания на шкале 12), то добавляют емкость вращением курбеля 11, калиброванного на большие емкости.

В рабочем журнале записывают емкость конденсатора в пикофарадах как показания с циферблата переменного конденсатора 12 для расчета диэлектрической постоянной полимерного материала.

### **Измерение тангенса угла диэлектрических потерь**

Измерение тангенса угла диэлектрических потерь проводится сразу же после измерения емкости конденсатора с полимерным диэлектриком либо одновременно с ним.



Вращением регулятора 15 добиваются такого положения, чтобы стрелка измерительного прибора 30 была установлена на минимальное значение. При необходимости добавляют сопротивление А2 по курбелю 33, ранее установленное на «нуль». После установки стрелки в минимальное положение значения А1 (по регулятору 15), А2 (по регулятору 33) и константы В (по переключателю 34) записывают в рабочий журнал для расчета тангенса угла диэлектрических потерь полимерного материала.

### **Измерение емкости конденсатора с воздушным диэлектриком**

Для вычисления диэлектрической постоянной полимерного материала необходимо вводить поправку на емкость конденсатора с воздухом вместо полимера между пластинами конденсатора. Поэтому требуется измерить емкость конденсатора с воздухом между пластинами.

Для проведения таких измерений необходимо отвернуть прижимной винт 13 конденсатора, вынуть полимерный диэлектрик, установить по микрометру толщину воздушной прослойки между пластинами конденсатора, равную толщине полимера. Далее измерить емкость воздушного конденсатора проведением тех же операций, что и при работе с полимерным диэлектриком.

Полученное значение емкости конденсатора с воздухом записать в рабочий журнал.

### **Обработка результатов измерений. Расчет диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь**

Действительная диэлектрическая проницаемость полимерного материала  $\epsilon'$ , или просто  $\epsilon$ , рассчитывается по формуле

$$\epsilon = 4 C_{\text{реал.пол}} H_{\text{пол}} / (\pi E_0 D^2), \quad (2)$$

где  $C_{\text{реал.пол}}$  – реальная (фактическая) емкость конденсатора с полимерным материалом между его пластинами, Ф;  $H_{\text{пол}}$  – толщина полимерного материала между пластинами измерительного конденсатора, мм;  $E_0$  – диэлек-

трическая постоянная, равная  $8,8542 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $D$  – диаметр пластин конденсатора, м.

$$C_{\text{реал.пол}} = C_{\text{изм.пол}} - C_{\text{паразит}}, \quad (3)$$

где  $C_{\text{изм.пол}}$  – измеренная **экспериментально** емкость конденсатора с полимером и зафиксированная на циферблате конденсатора 12 (см. рис. 5);  $C_{\text{паразит}}$  – паразитная емкость (индуктивность) измерительной установки.

$$C_{\text{паразит}} = C_{\text{изм.возд}} - C_{\text{реал.возд}}, \quad (4)$$

где  $C_{\text{изм.возд}}$  – емкость, показанная на циферблате конденсатора 12 моста при измерении емкости конденсатора с воздушной прослойкой между пластинами;  $C_{\text{реал.возд}}$  – реальная емкость конденсатора с воздушным диэлектриком.

$$C_{\text{реал.возд}} = \pi E_0 D^2 \epsilon_{\text{возд}} / (4 H_{\text{возд}}), \quad (5)$$

где  $\epsilon_{\text{возд}}$  – диэлектрическая проницаемость воздуха при комнатной температуре, она принимается равной 1,000059.  $H_{\text{возд}} = H_{\text{пол}}$  – это расстояние между пластинами конденсатора.

Подставляя в формулу (2) выражения из формул (3) – (5) и численные значения постоянных, получаем **окончательное** выражение для действительной диэлектрической проницаемости, используемое для расчетов:

$$\epsilon_{\text{мат}} = 0,0159 H_{\text{пол}} (C_{\text{изм.пол}} - C_{\text{изм.возд}} + 62,75 / H_{\text{возд}}). \quad (6)$$

Емкость в формуле (6) выражена в пикофарадах, а расстояние между пластинами конденсатора, заполненное полимерным материалом или воздухом, – в миллиметрах.

**Тангенс угла диэлектрических потерь** рассчитывается по формуле

$$\text{tg}\delta = (A1 + A2) B F, \quad (7)$$

где  $A1$  и  $A2$  – показания резисторов 15 и 33 соответственно на блоке моста (см. рис. 5);  $B$  – постоянная, снятая с переключателя 34 измерительного моста;  $F$  – частота электрического поля, на которой проводятся измерения, кГц.

Действительная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь некоторых полимерных материалов приведен в табл. 5.

Таблица 5

**Диэлектрические свойства полимеров  
в электрическом поле различной частоты**

Полимерный материал	$\varepsilon, \operatorname{tg}\delta$	Частота электрического поля, кГц				
		1	5	10	25	50
Органическое стекло	$\varepsilon$ $\operatorname{tg}\delta$	4,18 0,04	4,20 0,08	4,20 0,11	4,60 0,13	4,10 0,06
Винипласт	$\varepsilon$ $\operatorname{tg}\delta$	5,24 0,06	5,23 0,04	5,21 0,04	5,02 0,12	4,21 0,07
Бумага	$\varepsilon$ $\operatorname{tg}\delta$	2,97 0,045	2,81 0,05	2,62 0,06	2,65 0,09	2,74 0,07
Текстолит	$\varepsilon$ $\operatorname{tg}\delta$	7,65 0,08	7,60 0,08	7,60 0,11	7,52 0,18	7,28 0,13
Гетинакс	$\varepsilon$ $\operatorname{tg}\delta$	6,33 0,08	6,33 0,12	6,40 0,12	6,32 0,19	6,28 0,09
Полиэтилен	$\varepsilon$ $\operatorname{tg}\delta$	2,2 0,0004	–	–	–	–
Полистирол	$\varepsilon$ $\operatorname{tg}\delta$	2,56 0,0003	2,56 –	2,56 –	2,56 –	2,56 –
Поливинилхлорид	$\varepsilon$ $\operatorname{tg}\delta$	3 – 3,3 $\approx 0,07$	–	–	–	–
Полиметилметакрилат	$\varepsilon$ $\operatorname{tg}\delta$	2,84 0,001	–	–	–	–

**Рекомендации по улучшению точности измерений  
емкости конденсатора и тангенса угла диэлектрических потерь**

1. С целью улучшения точности результатов в конце эксперимента опыты по измерению диэлектрической проницаемости (емкости конденсатора) и тангенса угла диэлектрических потерь желательно проводить одновре-

менно, т.е. с одновременным вращением рукояток регулировки емкости и сопротивления плеч измерительного моста.

2. Измерения емкости конденсатора и тангенса угла диэлектрических потерь желательно провести несколько раз, например, пять. В расчетах следует принять усредненное значение этих измерений. В случае если разброс значений по емкости конденсатора и по тангенсу угла диэлектрических потерь превышает 10 % средних значений, то следует увеличить число измерений.

3. При измерении тангенса угла диэлектрических потерь желательно учитывать емкость переменного конденсатора измерительного моста. Более точные расчеты тангенса угла диэлектрических потерь могут быть произведены в соответствии с диэлектрической проницаемостью полимерного материала и его удельным объемным электрическим сопротивлением.

4. При измерении тангенса угла диэлектрических потерь и емкости конденсатора следует пользоваться средними значениями показаний переменного конденсатора и переменного резистора. Эти средние значения рассчитываются исходя из верхнего и нижнего порогов чувствительности измерительного прибора. Вследствие несимметричности функции зависимости чувствительности прибора от величины тока среднее значение, полученное путем усреднения пороговых значений, не будет точно соответствовать реальному значению измеряемой величины, однако это значение гораздо точнее любого порогового значения.

### **Оформление отчета по лабораторной работе**

Отчет по лабораторной работе оформляется на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным на с. 4 настоящего издания, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

### **Защита лабораторной работы.**

#### **Контрольные задания и вопросы. Литература**

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изу-

чить теорию вопроса, **конкретно** – тему «Электрические свойства полимеров» – гл. 11, с. 306 – 320. Эта глава находится в разд. 3 «Свойства полимеров» [1], **фактически** – знать ответы на вопросы, помещенные в [1] на с. 319 – 320 (гл. 11), и в [3] на с. 32 (вопросы 26 – 27, это вопросы экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляют оценку в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и знание теоретического материала по теме.

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Теплофизические свойства полимеров – комплекс свойств, определяющих реакцию полимера на тепловое воздействие. Эта реакция может быть внутренней и внешней. Внутренняя реакция – это теплопроводность, теплоемкость и температуропроводность, а также производные от них характеристики. Внешняя реакция – тепловое расширение полимера.

Знание теплофизических характеристик полимеров необходимо для тепловых и энергетических расчетов оборудования и технологической оснастки для переработки пластмасс. Реакция полимера на тепловое воздействие связана с внутренними структурно-молекулярными перестройками и позволяет судить об особенностях молекулярной и надмолекулярной организации полимера, гомогенности и гетерогенности полимерных систем, о влиянии пластификаторов и наполнителей и т.д. Измерения теплоемкости позволяют найти все термодинамические функции полимеров: энтропию и свободную энергию, энтальпию и др. Тепловое расширение дает основу для составления уравнений состояния полимеров.

Теплопроводность характеризует способность полимера проводить тепло и современной наукой объясняется с позиций так называемой «фононной» модели, а именно переносом тепла несуществующими квантами – «фононами», аналогами реально существующих квантов света – фотонов. Теплопроводность полимеров на 10 – 20 % выше теплопроводности соответствующих мономеров за счет существования химической связи – своеобразного мостика – между мономерными звеньями цепи, облегчающего перескок «фононов» при передаче тепла.

Теплоемкость полимеров, как и теплоемкость низкомолекулярных соединений, согласно теории А. Эйнштейна, определяется полным колебательным спектром молекулы, включая валентные и все деформационные колебания, вращения молекул и др. Однако у молекул полимеров есть дополнительные виды колебаний цепей. Это колебания макромолекулы как струны (поперечные колебания), а также колебания макромолекулы как длинного стержня или пружины (продольные колебания). Из-за этих дополнительных колебаний теплоемкость полимеров на 5 – 15 % больше (выше) теплоемкости соответствующих мономеров.

Температуропроводность характеризует скорость выравнивания температуры в полимере. Она является производной от теплопроводности и теплоемкости вещества, является основной величиной в универсальном уравнении теплопроводности, описывающем явление теплопередачи.

Экспериментальное определение теплофизических характеристик осуществляется различными методами, основанными на стационарных или нестационарных тепловых потоках через вещество. Все методы трудоемки, а установки громоздки. Нестационарные методы применяются чаще, так как проще по аппаратному оформлению и требуют значительно меньше времени для эксперимента. Кроме того, они обычно к тому же и комплексные: по данным одного опыта можно рассчитать все теплофизические характеристики. В рекомендованной литературе можно найти описание многих установок для измерения теплофизических характеристик и особенностей их применения.

Тепловое расширение характеризует изменение размеров и формы тела, обусловленное изменением температуры. Поскольку указанные параметры тела могут изменяться и при изменении внешнего давления, то связь объема вещества с его температурой и внешним давлением дается уравнением состояния. Для идеальных газов уравнение состояния – это уравнение Менделеева – Клапейрона, для реальных газов – уравнение Ван-дер-Ваальса в обычной или приведенной форме и много других, более точных уравнений. Предложено немало уравнений состояния и для полимеров, причем в современной науке именно в области изучения для полимерных тел и особенно их растворов достигнуты более значительные результаты, чем для низкомолекулярных веществ.

Обычно изучают удельный объем или обратную ему величину – плотность полимера – при различных температурах и давлениях. По этим результатам рассчитывают коэффициенты расширения и сжимаемость полимера. Эти две важнейшие характеристики для полимеров примерно **на порядок выше**, чем у соответствующих мономеров. Такое различие связывают со свободным объемом в полимерах, под которым понимают наличие микрополостей в полимерном теле. Эти микрополости имеют размер нескольких мономерных звеньев. Это те участки полимерного тела, в которых совершались движения сегментов макромолекулы, когда полимер находился в высокоэластическом состоянии, и которые сохранились после стеклования полимера или его кристаллизации вследствие релаксационной природы процессов стеклования и кристаллизации.

### **Работа 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ (ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, ТЕПЛОЕМКОСТИ, ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ, ТЕПЛОУСВОЯЕМОСТИ) МЕТОДОМ ДВУХ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ИНТЕРВАЛОВ**

Настоящая лабораторная работа поставлена по разд. 3 «Свойства полимеров» [1], точнее, по теме «Теплофизические свойства полимеров», гл. 12, с. 321 – 331.

#### *ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ*

#### **Метод двух температурно-временных интервалов**

Метод двух температурно-временных интервалов относится к нестационарным методам изучения теплофизических свойств веществ и основан на измерении изменения температуры теплоприемника за счет переноса тепла от источника постоянной температуры (нагревателя) через полимер при тесном их контакте. Метод основан на решении основного уравнения теплопроводности, экспериментальная установка и техника измерений относительно просты, метод вполне можно считать скоростным. На рис. 6 показана принципиальная идея метода.

На этом рисунке  $T_0$  и  $N_0$  – температура нагревателя и начальное показание гальванометра в делениях шкалы, пропорциональное разности температур теплоприемника и нагревателя;  $T_{\text{эксп}}$  – начальная температура теплоприемника;  $T_\tau$  и  $N_\tau$  – температура теплоприемника и показания гальванометра в ходе опыта.

$T_0, N_0 = 100$	<b>Нагреватель</b>
<b>Полимер</b>	
$T_{\text{эксп}} = T_\tau, N_0 = 100, N$	<b>Теплоприемник</b>

**Рис. 6.** Принципиальная схема метода двух температурно-временных интервалов

Основными условиями, налагаемыми теорией на эксперимент в методе двух температурно-временных интервалов, являются следующие:

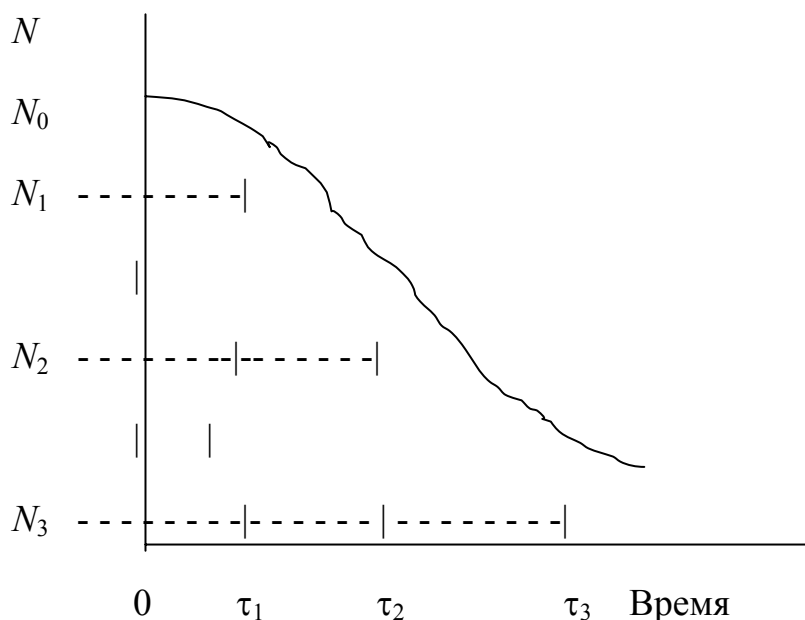
1. Тепловой поток должен распространяться только в одном направлении. Это требует хорошей боковой изоляции, а толщина образца должна быть во много раз меньше двух других поперечных размеров.
2. До начала эксперимента полимер и теплоприемник должны иметь одинаковую температуру, температура нагревателя должна поддерживаться постоянной с большой точностью и оставаться таковой на все время проведения измерений. Все это контролируется показаниями приборов.
3. За время опыта тепловой поток от нагревателя через полимер и теплоприемник не должен достигать конца теплоприемника, чтобы соблюсти постоянство условий эксперимента. Это достигается большой толщиной теплоприемника.
4. Температуры соприкасающихся поверхностей должны быть одинаковыми, сами поверхности – ровными, с параллельными торцами. Диаметр образцов должен быть равным диаметру нагревателя и теплоприемника.
5. Тепловой поток должен быть непрерывным и идти только в одном направлении – от нагревателя через полимер к теплоприемнику. Все тепло должно передаваться только теплопроводностью, конвекция и лучеиспускание в условиях опыта должны практически отсутствовать, и ими можно было пренебречь.



Тепловой поток от нагревателя с постоянной температурой  $T_0$  через образец полимерного материала идет к теплоприемнику. Этот поток одномерный, боковые тепловые потоки отсутствуют. Температура теплоприемника  $T_\tau$  изменяется по некоторому закону. Изменение температуры теплоприемника относительно температуры нагревателя с течением времени не трудно измерить, например, с помощью дифференциальной термопары, ЭДС которой пропорциональна делениям шкалы зеркального гальванометра. Если  $N_0$  – начальное показание гальванометра, а  $N_\tau$  – показание гальванометра по ходу эксперимента за время  $t$ , то изменение показаний гальванометра во времени связано с изменением температуры теплоприемника соотношением

$$N_t/N_0 = (T_t - T_0)/T_t = 1 - T_0/T_t = 1 - f(\tau).$$

На рис. 7 показано изменение показаний гальванометра  $N_t$  во время эксперимента и отмечены значения тех показаний, для которых определяется время их достижения.



**Рис. 7.** Показания на шкале зеркального гальванометра ( $N_\tau$ ) и время их достижения  $\tau_1$  в ходе эксперимента по определению теплофизических свойств полимерных материалов

Эксперимент сводится к фиксированию двух промежутков времени

$$\Delta\tau_1 = \tau_2 - \tau_1,$$

$$\Delta\tau_2 = \tau_3 - \tau_1,$$

соответствующих двум заданным изменениям показаний гальванометра  $\Delta N_1 = N_2 - N_1$  и  $\Delta N_2 = N_3 - N_1$ . В монографии [4] рекомендуется брать  $N_0 = 100$ ,  $N_1 = 95$ ,  $N_2 = 90$  и  $N_3 = 75$  делениям шкалы и отмечать время, соот-

ветствующее уменьшению показаний гальванометра от 95 ( $\tau_1$ ) до 90 ( $\tau_2$ ) и от 90 до 75 ( $\tau_3$ ) делений.

Найденные в эксперименте значения  $\Delta\tau_1$  и  $\Delta\tau_2$  используются для расчета теплофизических характеристик полимерного материала. Сначала рассчитывают отношение

$$K = \Delta\tau_2 / \Delta\tau_1,$$

а по величине  $K$  из специальных таблиц, приводимых в [4], находят постоянные  $\varepsilon$  и  $\rho$  – безразмерные величины, характеризующие работу конкретной установки и конкретного полимерного материала в условиях эксперимента. Эти постоянные  $\varepsilon$  и  $\rho$  служат для нахождения постоянной  $\beta$  теплоприемника:

$$\beta = 2\lambda_0(\sqrt{\rho\Delta\tau_1}) / (\varepsilon h_0),$$

где  $\lambda_0$  – теплопроводность эталонного полимерного материала, Вт / м·град. (берется из справочной литературы);  $h_0$  – толщина эталонного образца полимера, мм ( $h$  – толщина измеряемого образца).

Далее вычисляют теплофизические характеристики:

1) коэффициент температуропроводности  $a$ , м<sup>2</sup>/с:

$$a = R_2 / 4\rho \Delta\tau_1;$$

2) коэффициент теплопроводности  $\lambda$ , Вт / м·град.:

$$\lambda = \beta\varepsilon h / 2 \sqrt{(\rho\Delta\tau_1)} = \beta\varepsilon \sqrt{a};$$

3) объемную теплоемкость  $C_v$ , Дж / м<sup>3</sup>·град.:

$$C_v = \lambda / a = 2 \beta\varepsilon \sqrt{(\rho\Delta\tau_1)} / h;$$

4) теплоусвояемость (тепловую активность):

$$b = \lambda / \sqrt{a} = \beta\varepsilon.$$

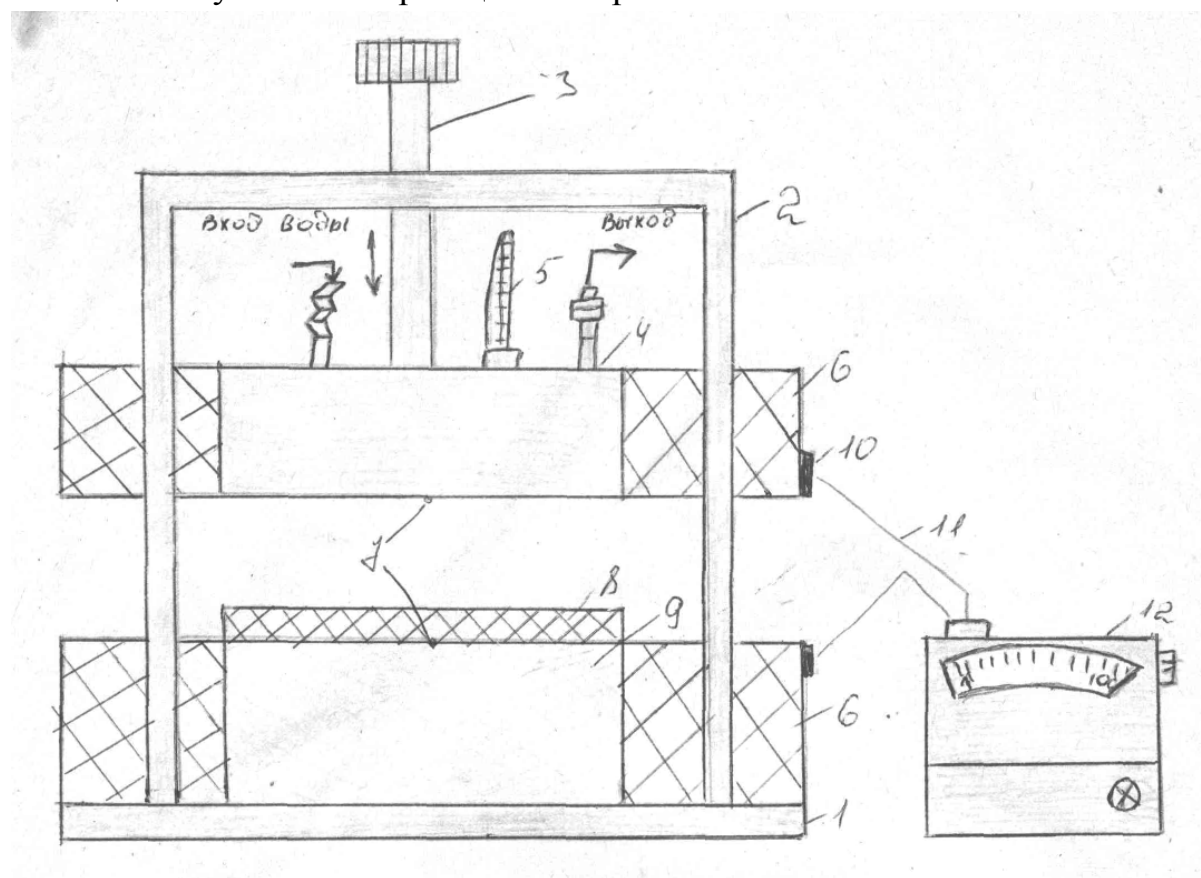
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Цель работы** – определить теплофизические свойства нескольких полимерных материалов при комнатной температуре методом двух температурно-временных интервалов.

Для выполнения и защиты лабораторной работы необходимо изучить теорию вопроса, ознакомиться с экспериментальными методами изучения теплофизических характеристик полимеров по рекомендуемой литературе и методами их определения, освоить метод двух температурно-временных интервалов на экспериментальной установке, провести опыты с несколькими полимерными материалами и рассчитать их теплофизические характеристики.

**Лабораторная установка** для определения теплофизических свойств полимерных материалов (рис. 8) состоит из трех основных узлов: теплоприемника 3 с исследуемым образцом 4; нагревателя 6 с постоянной температурой; измерительной схемы.

На металлической плите 1 укреплен П-образный каркас 9 с подвижным штоком 8 (на резьбе), позволяющим перемещать вверх вниз нагреватель 6. На плите 1 жестко укреплен теплоприемник 3 – литой резиновый цилиндр высотой 7 и диаметром 10 см. Шток 8 соединен с нагревателем 6 так, что при вращении штока нагреватель перемещается вертикально, в результате чего между нагревателем 6 и теплоприемником 3 можно свободно помещать изучаемый образец полимера 4.



**Рис. 8.** Принципиальная схема установки для определения теплофизических свойств полимерных материалов методом двух температурно-временных интервалов:  
 1 – плита; 2 – теплоизоляция; 3 – теплоприемник; 4 – исследуемый образец;  
 5 – дифференциальная термопара; 6 – нагреватель; 7 – термометр;  
 8 – шток для перемещения нагревателя; 9 – П-образный каркас;  
 10 – клеммы; 11 – медные провода; 12 – зеркальный гальванометр

Изучаемые образцы полимеров имеют форму цилиндрической пластины диаметром 10 см и высотой 2 – 4 см. Они изготавливаются из различ-

ных полимерных материалов и полимерных композиций. Важно, чтобы обе стороны пластин были ровными, могли плотно, без зазоров прижиматься к теплоприемнику и к нагревателю для создания хорошего надежного контакта, обеспечивающего устойчивую теплопередачу.

Нагреватель 6 представляет собой полую тонкостенную емкость, изготовленную из тонкого медного листа с высокой теплопроводностью. Через эту емкость от термостата циркулирует вода с постоянной температурой. Температура воды в термостате поддерживается постоянной с точностью  $\pm 0,2$  °С, она измеряется термометром 7 в термостате.

Нагреватель 6 и теплоприемник 3 с изучаемым образцом 4 окружены толстым слоем теплоизоляции 2 (пенополистирол низкой плотности), чтобы максимально уменьшить теплотери в окружающее пространство.

Со стороны изучаемого образца полимерного материала в центре теплоприемника 3 и в центре нагревателя 6 помещены спаи дифференциальной термопары 5 медь – константан. Эта термопара показывает разность температур теплоприемника и нагревателя, а фиксируется эта разность зеркальным гальванометром 12 высокой чувствительности. Соединение спаев термопары с клеммами зеркального гальванометра осуществляется соединительными медными проводами 11 через дополнительные клеммы 10, закрепленные на каркасе установки.

Ввиду очень высокой чувствительности установки ее надежно заземляют и изолируют от разных источников «паразитных» напряжений и потенциалов.

**Методика эксперимента.** У преподавателя или лаборанта получают образцы для проведения эксперимента – один как *эталон*, он используется для определения константы  $\beta$  теплоприемника, характеризующей его тепловую активность, и 2 – 4 других для изучения. Полученные образцы надо постараться не нагревать в руках, их следует сразу же положить на стол по одному, рядом с установкой, для выравнивания температуры. В этом случае получают более надежные и лучше воспроизводимые результаты экспериментов.

С помощью штока 8 нагреватель переводят в верхнее положение, на расстояние 6 – 8 см от теплоприемника, а на теплоприемник кладут чистый лист бумаги для экранизации теплового потока от нагревателя к теплоприемнику. Включают зеркальный гальванометр, и в положении «Арретир» его курбеля «Работа» выводят «зайчик» гальванометра на нулевое положение с помощью специального курбеля «Нуль гальванометра». После этого курбель «Работа» из положения «Арретир» переводят в положение «10 мкВ». Поскольку температуры нагревателя и теплоприемника различаются мало, то «зайчик» гальванометра устанавливается недалеко от «0» зеркальной шкалы и остается неподвижным при хорошем заземлении установки.

Включают термостат и с помощью контактного термометра в нем медленно повышают температуру нагревателя установки. О повышении температуры нагревателя свидетельствует достаточно быстрое перемещение «зайчика» гальванометра вправо, к показанию шкалы «100». При приближении «зайчика» к «100» необходимо еще больше снизить скорость подъема температуры нагревателя, чтобы сильно не перегреть его.

Как только «зайчик» гальванометра пересечет указатель «100», манипуляции с контактным термометром прекращают и выжидают несколько минут для выравнивания температуры в установке и установления ее на постоянном уровне. Оптимальной будет такая температура нагревателя, при которой «зайчик» гальванометра будет дальше, чем указатель шкалы «100» настолько, что лишь чуть-чуть виден на шкале его левый край или он даже слегка «спрятался» со шкалы.

Далее поступают следующим образом. Снимают с теплоприемника бумагу, берут за края *образец-эталон*, помещают его на теплоприемник и с помощью штока опускают на образец нагреватель. Эти операции надо выполнить так быстро, чтобы «зайчик» гальванометра не только не успел приблизиться к указателю «100», но, лучше, лишь показался своим левым краем на шкале. Теперь надо слегка (!) прижать с помощью штока нагреватель к образцу полимера и теплоприемнику для лучшего теплового кон-

такта, взять в руки секундомер, приготовить его для включения и начать наблюдать за перемещением «зайчика» гальванометра.

При контакте нагреватель – полимер – теплоприемник тепловой поток от нагревателя через полимер идет к теплоприемнику. Теплоприемник начинает греться, его температура повышается, в то время как температура нагревателя остается постоянной, так как она поддерживается таковой термостатом. Повышение температуры теплоприемника фиксируется гальванометром, что проявляется как перемещение «зайчика» влево по шкале, от деления «100» к «нулю».

Как только «зайчик» пересечет показание шкалы «100» (это надежнее всего фиксировать по черной черте в его середине), включают секундомер. Далее секундомер **не выключают** до окончания этого эксперимента. Фиксируют, не выключая секундомер, время пересечения «зайчиком» показаний шкалы 95, 90 и 75 делений. Результаты записывают в таблицу экспериментальных данных (табл. 6). Там же фиксируют температуру нагревателя по термометру в термостате.

Когда «зайчик» гальванометра покажет меньше 75 делений шкалы, секундомер выключают, с помощью штока поднимают вверх нагреватель, извлекают из установки образец полимера, кладут его на стол для выравнивания температуры, а на теплоприемник вновь помещают бумагу для уменьшения теплообмена с нагревателем. Далее готовятся к проведению второго опыта с образцом-эталоном.

Манипулируя контактным термометром термостата, вновь уводят «зайчик» гальванометра вправо от показания «100» и в точности повторяют первый эксперимент, записывая в таблицу показания «зайчика», секундомера и термометра. Потом проводят третий эксперимент. Трехкратное проведение опыта необходимо для оценки точности определения константы  $\beta$ , а в последующих экспериментах по изучению теплофизических свойств полимеров – воспроизводимости результатов.

Как изложено выше, проводят эксперименты на образцах других полимеров. Результаты опытов обрабатывают: сначала находят константу  $\beta$ , а с использованием ее затем вычисляют все теплофизические характеристики изученных образцов.

## Экспериментальные результаты и их обработка

Экспериментальные данные записывают в таблицу, пример которой приведен ниже (табл. 6).

*Определение постоянной теплоприемника* – константы  $\beta$ . Образец для испытания – полиметилметакрилат. Диаметр 10 см, толщина 4 мм. Температура в комнате 18 °С. Теплопроводность полиметилметакрилата  $\lambda_0 = 0,179$  Вт / (м · град).

Таблица 6

**Пример экспериментальных результатов  
теплофизических измерений**

Число делений шкалы	Время, с		
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
100	0	0	0
95	$\tau_1=35$	34	33
90	$\tau_2=70$	68	69
75	$\tau_3=260$	261	258

Обработка результатов заключается в следующем. Сначала находим значения  $\Delta\tau_1 = \tau_2 - \tau_1$  и  $\Delta\tau_2 = \tau_3 - \tau_1$ . Для наших данных из табл. 6 по опыту 1 получаем:  $\Delta\tau_1 = 70 - 35 = 35$  (с);  $\Delta\tau_2 = 260 - 35 = 225$  (с).

Теперь находим отношение  $K = \Delta\tau_2 / \Delta\tau_1 = 225 / 35 = 6,43$  и по этому отношению из специальных таблиц, помещенных в монографии [4], в которой дано теоретическое обоснование метода двух температурно-

временных интервалов (эти таблицы имеются в лаборатории, у преподавателя), находим значения коэффициентов  $\rho$  и  $\varepsilon$ . Для нашего значения  $K = 6,43$   $\rho = 2,402$  и  $\varepsilon = 0,384$ . Обе эти величины безразмерные.

Далее вычисляем значение постоянной теплоприемника  $\beta$ , используя табличное значение коэффициента теплопроводности полиметилметакрилата, найденные значения  $\rho$  и  $\varepsilon$ , а также экспериментальное значение  $\Delta t_1$ . Для рассматриваемого примера имеем

$$\beta_1 = 2 \cdot 0,179 \cdot (2,402 \cdot 35)^{0,5} / (0,384 \cdot 0,004) = 2137 \text{ (Вт}\cdot\text{с}^{0,5} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}\text{)}.$$

Аналогичный расчет делаем для опыта 2 и опыта 3. Получаем соответственно  $\beta_2 = 2187$ ;  $\beta_3 = 2100$  и усредняем эти 3 полученных значения. Имеем

$$\beta \text{ (среднее)} = 2141 \text{ (Вт}\cdot\text{с}^{0,5} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}\text{)}.$$

Это и есть  $\beta$  для наших условий эксперимента. Конечно, в других условиях опытов, с другими полимерами для эталонных измерений будут получаться несколько иные значения «Константы прибора», однако порядок величины этой константы и ее размерность сохранятся.

Имея полученное значение  $\beta$  и экспериментальные результаты для других полимеров, полученные при выполнении задания от преподавателя на лабораторную работу, уже нетрудно рассчитать все теплофизические характеристики изучаемых полимеров: теплопроводность, объемную и другие теплоемкости, температуропроводность, теплоусвояемость (тепловую активность). Полученные результаты сравнивают с табличными, имеющимися в справочной литературе.

Для наших усредненных экспериментальных данных для  $\beta = 2141 \text{ (Вт}\cdot\text{с}^{0,5} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{град}^{-1}\text{)}$  имеем:  $a = 0,335 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $\lambda = 0,150 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$ ;  $Cv = 4,48 \text{ Дж}/(\text{см}^3 \cdot \text{град})$ .



## Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе оформляют на основе экспериментальных данных в рабочем журнале студента в соответствии с принятым в университете Стандартом вуза на отдельных листах формата А4. Оформление осуществляется по правилам, изложенным на с. 4 настоящего издания, с учетом рекомендаций и заданий по данной лабораторной работе.

### Защита лабораторной работы.

#### Контрольные задания и вопросы. Литература

Для защиты лабораторной работы необходимо не только оформить и представить преподавателю отчет по работе, но и, главным образом, изучить теорию вопроса, **конкретно** – тему «Теплофизические свойства полимеров» – гл. 12, с. 321 – 331. Эта глава находится в разд. 3 «Свойства полимеров» [1], **фактически** – знать ответы на вопросы, помещенные в [1] на с. 330 (гл. 12), а также в [3] на с. 32 (вопрос 25 – вопрос экзаменационных билетов).

После успешной защиты студенту выставляют оценку в баллах от 100 до 500 с учетом оценок за проведение эксперимента и его результаты, за оформление отчета и знание теоретического материала по теме.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Козлов, Н. А.** Физика полимеров : учеб. пособие / Н. А. Козлов, А. Д. Митрофанов ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2001. – 345 с. – ISBN 5-89368-198-3.

2. **Козлов, Н. А.** Химия полимеров : учеб. пособие / Н. А. Козлов, З. А. Кудрявцева ; Владим. гос. ун-т. – Владимир, 1994. – 96 с. – ISBN 5-230-04759-3.

3. Методические указания к лабораторным работам по физико-химии полимеров / сост.: Н. А. Козлов, З. А. Кудрявцева ; Владим. гос. ун-т. – Владимир, 1986. – 34 с.

4. Электрические свойства полимеров / под ред. Б. И. Сажина. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.

5. **Волькенштейн, В. С.** Скоростной метод определения теплофизических характеристик материалов / В. С. Волькенштейн. – Л. : Энергия, 1971. – 186 с.

6. **Малкин, А. Я.** Методы измерения механических свойств полимеров / А. Я. Малкин [и др.]. – М. : Химия, 1978. – 336 с.

7. Электрические свойства полимеров / под ред. Б. И. Сажина. – Л. : Химия, 1988. – 224 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Раздел 2. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ.....	6
Фазовые и физические состояния, переходы и надмолекулярные структуры в полимерах.....	6
Работа 5. Термомеханические кривые полимеров. Определение температуры стеклования и температуры текучности полимеров на консистометре Хепплера.....	9
Работа 6. Изучение сферолитов полимеров. ....	17
Взаимодействие полимеров с жидкостями.....	22
Работа 7. Изучение процесса набухания полимеров.....	24
<i>Вариант 1.</i> Изучение набухания материалов на основе целлюлозы .....	25
<i>Вариант 2.</i> Изучение набухания синтетических полимеров.....	28
Раздел 3. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ .....	31
Механические свойства полимеров.....	31
Работа 8. Изучение релаксационных свойств полимерных материалов .....	34
Электрические свойства полимеров.....	36
Работа 9. Определение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь полимеров.....	37
Теплофизические свойства полимеров.....	53
Работа 10. Определение теплофизических свойств полимеров (теплопроводности, теплоемкости, температуропроводности, теплоусвояемости) методом двух температурно-временных интервалов .....	55
Библиографический список.....	66

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

Методические указания

Часть 2

Составитель

КОЗЛОВ Николай Андреевич

Ответственный за выпуск – зав. кафедрой профессор Ю.Т. Панов

Редактор Р.С. Кузина  
Технический редактор Н.В. Тупицына  
Корректор Т.В. Климова  
Компьютерная верстка С.В. Павлухиной

ЛР № 020275. Подписано в печать 20.03.06.  
Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.  
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 3,95. Уч.-изд. л. 4,20. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета.

600000, Владимир, ул. Горького, 87.