

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

А.К. Кузнецов, И.М. Захарова

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

по курсу “Физико-химия полимеров”

Учебное пособие

**для студентов специальности 240201 “Технология и оборудование
производства химических волокон и композиционных материалов
на их основе”**

Иваново 2007

УДК: 541.6(7)

Кузнецов, А.К., Захарова, И.М. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров»: учеб. пособие для студентов специальности 240201 «Технология и оборудование производства химических волокон и композиционных материалов на их основе» / ГОУ ВПО «Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2007. 96 с. ISBN

Лабораторный практикум содержит 9 работ, касающихся фазовых и физических состояний полимера, его деформационно-прочностных свойств, взаимодействия полимеров и низкомолекулярных жидкостей, выполнение которых позволит студентам определить важные для полимера физико-механические, молекулярно-массовые и некоторые термодинамические параметры. Предназначен для студентов специальности 240201, изучающих курс «Физико-химия полимеров».

Рецензенты:

доктор технических наук Л.В. Шарнина (Ивановский государственный химико-технологический университет); кандидат технических наук А.В. Баранов (Ивановская государственная текстильная академия)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нет ни одной отрасли народного хозяйства, где не использовались бы полимеры. Широкое применение полимеров стало возможным вследствие их особых характеристик, эффективных способов переработки в изделия и наличия больших сырьевых запасов нефти и природного газа.

Полимеры обладают такими свойствами, благодаря которым их применение в народном хозяйстве способствует ускорению научно-технического прогресса, снижению трудоемкости и себестоимости продукции, улучшению ее потребительского спроса. Различные способы переработки полимеров постоянно претерпевают качественные изменения в результате использования новейших технологий и оборудования. В связи с этим, для успешного ведения процесса необходимы прочные знания теоретических основ физикохимии полимеров.

Рациональное использование полимерных материалов невозможно без всесторонней оценки их свойств и структуры. Полимерные материалы в изделиях очень часто подвергаются самым разнообразным нагрузкам и деформациям, различные внешние факторы (климатические, излучения, напряженно-деформированное состояние, температура) существенно влияют на эксплуатационные свойства полимерных изделий.

Механические свойства полимеров – это комплекс свойств, определяющих механическое поведение материала под действием внешних сил, механические свойства полимеров характеризуют реакцию материала на внешнее воздействие. Основными понятиями, характеризующими механическое поведение полимерных материалов, являются напряжение и деформация. Под действием внешних сил и возникающих в теле напряжений они деформируются. Внешне деформация выражается в изменении размера или формы тела.

Вязкотекучее состояние – одно из основных физических состояний полимеров, при котором воздействие внешних механических сил приводит к развитию в полимерном теле в основном необратимых деформаций, развивающихся за счет перемещения макромолекул как целого друг относительно друга. В вязкотекучем состоянии находятся расплавы кристаллизующихся полимеров, аморфные полимеры выше их температуры текучести, растворы и дисперсии полимеров.

Исследование взаимосвязи реологических свойств полимеров в вязкотекучем состоянии с химическим строением и структурой высокомолекулярных соединений являются одной из важнейших проблем современной химии и физики полимеров. Практическое значение такого рода исследований обусловлено тем, что подавляющее большинство процессов

формования (переработки) и многие процессы синтеза полимеров осуществляются через расплавы, растворы или дисперсии.

Процессы перевода полимеров в раствор лежат в основе производства многих полимерных изделий, в том числе нитей и волокон, и широко используются при исследовании свойств самих полимеров. Поэтому изучение круга вопросов, связанных с закономерностями образования и поведения растворов макромолекул в различных условиях, является важной частью фундаментальной подготовки студентов в области физико-химии полимеров.

Учебное пособие к лабораторному практикуму по курсу “Физико-химия полимеров” содержит 9 работ, связанных с изучением фазовых и физических состояний полимеров, его деформационно-прочностных свойств, взаимодействия полимеров и низкомолекулярных жидкостей, приводящего к образованию различных по фазовому состоянию систем полимер-жидкость, а также с определением молекулярно-массовых и некоторых термодинамических характеристик полимеров.

К каждой работе имеется краткое теоретическое введение, необходимое для осмысленного выполнения эксперимента и правильной трактовки полученных результатов, а подробное описание установок и хода работы существенно облегчает ее практическое выполнение.

В приложении даны таблицы величин, используемых в расчетах, и программа обработки результатов на ЭВМ.

Завершает пособие список литературы, знакомство с которой необходимо для глубокого освоения курса.

Данное учебное пособие может быть полезно студентам других специальностей, изучающих физико-химию полимеров.

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1. К выполнению лабораторной работы допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и получившие допуск у преподавателя после предварительного собеседования.
2. При подготовке лабораторных установок следует соблюдать правила безопасности, предусмотренные соответствующими инструкциями. По завершению подготовительного этапа необходимо получить разрешение у преподавателя на проведение дальнейших работ.
3. Работы с легколетучими веществами проводят в вытяжном шкафу;
4. Работы с горючими и легковоспламеняющимися веществами проводят вдали от источников огня и нагревательных приборов.
5. Работы, связанные с возможностью разбрызгивания и выброса веществ, использованием вакуума, проводят в защитных очках, масках или в специальных местах с защитным экраном.
6. При нагревании горючих, легковоспламеняющихся и взрывоопасных смесей пользоваться водяными или масляными банями. Запрещается нагревание таких веществ, даже в малом количестве, в сушильных шкафах.
7. При работе с ядовитыми веществами необходимо пользоваться средствами индивидуальной защиты: перчатками и аспираторами. Запрещается проводить работы вне вытяжного шкафа.
8. В случае травмы (ожог, порез и др.) следует немедленно сообщить об этом преподавателю и приступить к оказанию мер первой помощи, воспользовавшись имеющейся в лаборатории медицинской аптечкой.
Обратиться к врачу.
9. **ПОМНИТЕ:** при химических ожогах пораженное место сначала промывается обильным количеством воды, а затем разбавленной уксусной кислотой при ожогах щелочами или слабым раствором пищевой соды при ожогах кислотами.
10. По окончании работы рабочее место приводится в порядок. Запрещается жидкие отходы сливать в раковины, а твердые выбрасывать в урну. Необходимо пользоваться специальными склянками, имеющими соответствующие надписи и хранящимися в вытяжном шкафу.
11. Студент, допустивший нарушение правил техники безопасности, отстраняется от выполнения лабораторной работы до повторного инструктажа.

ПОРЯДОК ПРОХОЖДЕНИЯ СТУДЕНТАМИ ПРАКТИКУМА ПО ДИСЦИПЛИНЕ “ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ”

Получив задание по работе, студент должен предварительно ознакомиться с ее теоретическими основами, используя для этого рекомендуемую методическую литературу. Перед началом работы преподаватель проводит собеседование по плану и методике проведения работы, порядку обработки экспериментальных данных.

После получения допуска к проведению лабораторной работы студент обеспечивается необходимыми реактивами, приборами и оборудованием, перечень которых имеется к каждой работе, и приступает к подготовке выполнения эксперимента. Окончательную готовность студента определяет преподаватель или дежурный лаборант проверкой соответствующих установок или приборов.

По окончании выполнения экспериментальной части студент согласует с преподавателем полученные результаты и приступает к оформлению работы.

Отчет должен включать следующие разделы:

- * название лабораторной работы;
- * цель и задание;
- * теоретическое введение;
- * методика эксперимента и описание (схемы) установок и приборов;
- * результаты работы в виде таблиц и графиков;
- * выводы по работе.

Выполненная работа защищается студентом на следующем занятии или на коллоквиуме. Общая оценка складывается из оценок за выполненную работу, сдачу коллоквиума и учитывается в текущем рейтинговом балле. По решению преподавателя в оценке может быть учтена своевременность выполнения работы и сдача по ней отчета.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОСТЕЙ

ТЕОРИЯ

Исследование процесса плавления полимера в присутствии жидкости представляет интерес по ряду причин. Во-первых, в результате эксперимента получается зависимость температуры плавления $T_{пл}$ полимера от состава бинарной системы полимер-жидкость, имеющая чисто практическое значение. Во-вторых, анализ зависимости $T_{пл}$ как функции состава системы позволяет рассчитать такую важнейшую характеристику полимерного кристалла как энтальпия его плавления. В-третьих, по характеру зависимости $T_{пл}$ от состава можно судить о границе совместимости расплава полимера и жидкости.

Концентрированные полимерные системы характеризуются статистическим распределением сегментов цепей по объему раствора или гетерогенной смеси. Поэтому к ним применима классическая теория растворов полимеров Флори-Хаггинса, описывающая взаимодействие в системах аморфный полимер-жидкость. Согласно этой теории, изменение химического потенциала растворителя $\Delta\mu_1$ при образовании раствора, содержащего ϕ_2 объемных долей полимера, описывается уравнением:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{\bar{x}}\right)\phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right] \text{ Дж/моль}, \quad (1.1)$$

в котором \bar{x} – отношение мольного объема полимера к мольному объему жидкости, а χ_1 – параметр Флори-Хаггинса, характеризующий энергетику взаимодействия полимера и жидкости.

Изменение же химического потенциала макромолекул при переходе из высокоэластического состояния в раствор, содержащий ϕ_2 объемных долей полимера, – $\Delta\mu_2$ выражается соотношением:

$$\Delta\mu_2 = RT \left[\ln(\phi_2) - \left(\bar{x} - 1\right)\phi_1 - \chi_1 \bar{x} \phi_1^2 \right]. \quad (1.2)$$

При этом $\Delta\mu_2$ имеет размерность Дж/моль полимера. Однако в силу того, что полимеры полидисперсны, т.е. содержат макромолекулы разных размеров, величину $\Delta\mu_2$ удобнее относить не к моллю полимера, а к моллю мономерного звена или сегмента.

Чтобы осуществить такой пересчет, необходимо разделить обе части уравнения на V_2 , т.е. мольный объем полимера, и умножить на V_m – мольный объем мономерного звена:

$$\Delta\mu_2 = RT \frac{V_m}{V_2} \left[\ln(\phi_2) - (\bar{x} - 1)\phi_1 + \chi_1 \bar{x}\phi_1^2 \right]. \quad (1.3)$$

С другой стороны, $V_2 = \bar{x} V_1$. Поэтому окончательно будем иметь

$$\Delta\mu_2 = RT \frac{V_m}{V_1} \left[(\bar{x})^{-1} \ln(\phi_2) - (1 - 1/\bar{x})\phi_1 + \chi_1 \phi_1^2 \right]. \quad (1.4)$$

Для полимеров с высокой молекулярной массой ($\bar{x} \rightarrow \infty$) уравнение (1.4) упрощается

$$\Delta\mu_2 = -RT \frac{V_m}{V_1} (\phi_1 - \chi_1 \phi_1^2). \quad (1.5)$$

Для большинства полимерных растворов или набухших систем реализуется ситуация, когда растворитель не способен проникать в кристаллическую решетку полимера из-за стерических ограничений. Это соответствует бинарной жидкой смеси, в которой лишь один компонент кристаллизуется во всей области составов. Согласно условиям фазового равновесия, кроме равенства температур и давлений, требуется также и равенство химических потенциалов кристаллизующегося компонента в обеих фазах. Поэтому при температуре плавления набухшего полимера (в равновесных условиях) требуется, чтобы

$$\mu_m^k - \mu_m^0 = \mu_m^j - \mu_m^0, \quad (1.6)$$

где верхние индексы «к» и «ж» относятся к кристаллической и жидкой фазам, а за стандартное состояние принят чистый расплав полимера.

Изменение химического потенциала мономерного звена в результате плавления полимера может быть записано следующим образом

$$\mu_m^k - \mu_m^0 = -\Delta F_{\text{пл.}} = -(\Delta H_{\text{пл.}} - T_{\text{пл.}} \Delta S_{\text{пл.}}). \quad (1.7)$$

Поскольку температура плавления чистого полимера $T_{\text{пл.}}^0 = \Delta H_{\text{пл.}} / \Delta S_{\text{пл.}}$, уравнение (1.7) можно записать в виде

$$\mu_m^k - \mu_m^0 = -\Delta H_{\text{пл.}} \left(1 - \frac{T_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}^0} \right). \quad (1.8)$$

При этом неявно принимается, что $\Delta H_{\text{пл.}}$ и $\Delta S_{\text{пл.}}$ сами по себе от температуры не зависят. Приравнивая уравнения (1.5) и (1.8) друг к другу, получаем

$$-RT_{\text{пл.}} \frac{V_m}{V_1} (\phi_1 - \chi_1 \phi_1^2) = -\Delta H_{\text{пл.}} \left(1 - \frac{T_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}^0} \right)$$

или

$$\left(\frac{1}{T_{\text{пл.}}} - \frac{1}{T_{\text{пл.}}^0} \right) = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл.}}} \frac{V_m}{V_1} (\phi_1 - \chi_1 \phi_1^2) \quad (1.9)$$

в качестве основного соотношения для определения понижения температуры плавления в присутствии растворителя.

Из этого уравнения следует, что понижение температуры плавления полимера в присутствии жидкости будет тем больше, чем выше термодинамическое качество растворителя (меньше χ_1), меньше молярный объем жидкости и меньше энтальпия плавления чистого кристалла полимера. Следует иметь в виду, что $\Delta H_{\text{пл.}}$ имеет размерность джоуль на моль закристаллизованных мономерных звеньев, и по этому она всегда больше, чем экспериментально определяемая теплота плавления полимера, т. к. степень кристалличности последнего практически никогда не достигает 100 %.

Для обработки экспериментальных данных уравнение (1.9) целесообразно представить в несколько ином виде

$$\frac{\frac{1}{T_{\text{пл.}}} - \frac{1}{T_{\text{пл.}}^0}}{\phi_1} = \frac{RV_m}{\Delta H_{\text{пл.}} V_1} - \frac{RV_m}{\Delta H_{\text{пл.}} V_1} \chi_1 \phi_1, \quad (1.10)$$

в соответствии с которым следует ожидать прямолинейной зависимости $\Delta(1/T_{\text{пл.}})/\phi_1$ от ϕ_1 . Отрезок β , отсекаемый этой прямой на оси ординат, позволяет рассчитать величину $\Delta H_{\text{пл.}}/V_m$:

$$\frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{V_m} = \Delta H'_{\text{пл.}} = \frac{R}{\beta V_1} \quad \text{Дж/см}^3, \quad (1.11)$$

а тангенс угла наклона – параметр χ_1 :

$$\chi_1 = \text{tg} \alpha \frac{\Delta H'_{\text{пл.}} V_1}{R}. \quad (1.12)$$

Параметр Флори-Хаггинса χ_1 можно представить в виде трехчлена

$$\chi_1 = \left(\frac{1}{2} - \Psi \right) + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (1.13)$$

в котором Ψ – его энтропийная характеристика, а δ_1 и δ_2 – параметры растворимости жидкости и полимера соответственно.

Очевидно, что, если

$$\Psi = \frac{1}{2} + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2,$$

то $\chi_1 = 0$ и уравнение (1.9) упростится до линейной зависимости обратной температуры плавления от объемной доли растворителя в системе

$$\frac{1}{T_{\text{пл.}}} = \frac{1}{T_{\text{пл.}}^0} - \frac{RV_m}{\Delta H_{\text{пл.}} V_1} \varphi_1. \quad (1.14)$$

Необходимо обратить внимание на то, что в уравнениях (1.10) и (1.14) φ_1 , V_1 и V_m относятся к температуре плавления, тогда как исходные смеси полимера и жидкости готовятся при комнатной температуре. Чтобы устранить необходимость постоянно учитывать различие в плотности жидкости при температурах эксперимента и приготовлении системы, а также исключить из рассмотрения не совсем определенную величину ρ_2 – плотность полимера (полимер всегда содержит аморфную фазу, и поэтому его плотность зависит от соотношения количеств аморфной и кристаллической фаз), перейдем от объемной к массовой доле растворителя.

По определению

$$\varphi_1 = \frac{\frac{G_1}{\rho_1}}{\frac{G_1}{\rho_1} + \frac{G_2}{\rho_2}} = \frac{1}{1 + \frac{G_2}{G_1} \frac{\rho_1}{\rho_2}} \cong \frac{G_1}{G_2} \frac{\rho_2}{\rho_1}. \quad (1.15)$$

Подстановка φ_1 из этого уравнения в уравнение (14) приводит к соотношению

$$\frac{1}{T_{\text{пл.}}} = \frac{1}{T_{\text{пл.}}^0} + \frac{RV_m}{\Delta H_{\text{пл.}} V_1} \frac{\rho_2}{\rho_1} w_1, \quad (1.16)$$

где w_1 – массовая доля растворителя в исходной смеси. Поскольку вне зависимости от температуры произведение мольного объема жидкости на ее