

Министерство образования и
науки Украины
Севастопольский национальный
технический университет



ПОЛИМЕРЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторных работ
для студентов специальности «АКТ»
дневной формы обучения

Заказ № ____ от « ____ » _____ 2006 г. Тираж ____ экз.
Изд-во СевНТУ

Севастополь
2006



УДК 573-1

Приложение А

Полимеры и полимерные материалы: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Новые материалы в технике автоматизации» для студентов дневной формы обучения специальности «Автоматизация и компьютерные технологии» / Сост. В.А. Старикова – Севастополь: Изд-во СевНТУ, 2006, - с.

Целью методических указаний является оказание помощи студентам в подготовке и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Новые материалы в технике автоматизации».

Методические указания рассмотрены и утверждены на заседании кафедры физики протокол № 2 от 12 октября 2006г.

Допущено учебно-методическим центром СевНТУ в качестве методических указаний.

Рецензент: А.В. Львов – канд. хим. Наук, доцент кафедры физики СевНТУ

Клеи природные		
Животные	Растительные	Минеральные
Глютиновые, казеиновые, альбуминовые и комбинированные.	Основа: Различные камеди, канадский бальзам, крахмал, декстрин, натуральный каучук, гуттаперча.	Керамические, фосфатные (алюмохромфосфатные), силикатные (водные растворы силикатов Na и K), металлические, асфальтовые композиции, битумные.
Клеи синтетические		
Термореактивные	Термопластичные	Эластомерные
На основе смол: формальдегидных, карбамидных, эпоксидных, полиуретановых, полиэфиракрилатных, кремнийорганических.	На основе растворов: полиамидов, полиакрилатов, поливинилацетата, дополнительно хлорированного поливинилхлорида, эфиров целлюлозы и др.	На основе каучуков (натурального или синтетического).



Библиографический список

1. Чертков И.Н. Эксперимент по полимерам/И.Н. Чертков.-М.: Просвещение,1971.-118с.
2. Коровин Н.В. Курс общей химии/Н.В. Коровин.- М.: Высшая школа,1990.-445с.
3. Потапов В.М. Органическая химия/В.М. Потапов.-М.: Химия, 1989.-448с.
4. Браун Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров/ Д.Браун-М.: Химия, 1976.-256с.
5. Авраменко В.Г. Органическая химия/ В.Г. Авраменко.-М.: Высшая школа, 1973.-199с.

Содержание

Введение

Лабораторная работа№1 «Изучение свойств высокомолекулярных соединений-олимеров».....	6
Лабораторная работа№2 «Изучение качественного состава полимеров - высокомолекулярных соединений».....	14
Лабораторная работа№3 «Изучение свойств химических и природных волокон».....	20
Лабораторная работа№4 «Температурные характеристики полимеров».....	29
Лабораторная работа№5 «Клеи. Методы испытаний».....	37
Лабораторная работа№6 «Изучение свойств каучука и его вулканизация».....	49
Библиографический список.....	54

Приложение А



Введение

Материалы, которые использовал человек в своей деятельности, всегда играли важную, часто и определяющую роль в прогрессе цивилизации. Они даже дали названия целым этапам развития человечества: каменный век, бронзовый век, железный век. Конечно, сейчас круг материалов, созданных и используемых в быту и технике, особенно военной, чрезвычайно широк. Захотим ли мы сделать игрушку или создать космический корабль – и в том и в другом случае не обойтись без полимеров. Поэтому с небольшой долей пристрастности современную эпоху можно назвать веком полимеров.

В настоящее время производится большое число полимерных материалов, обладающих огромным разнообразием физических и химических свойств.

Наряду с созданием синтетических материалов серьезная задача – модифицирование природных полимеров. Как когда-то важной задачей было определить состав и структуру натурального каучука и создать подобный ему синтетический с улучшенными свойствами.

Есть и ещё важная задача – разрабатывать методы переработки различных полимерных материалов (смол) в

вулканизированного каучука. Параллельно проводит опыт растворения каучука в бензине.

Опыт 4. *Открытие серы в резине.*

Нагрейте в пробирке несколько кусочков резины. В выделяющиеся при разложении её пары поместите бумажку, смоченную раствором азотнокислого свинца $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Наблюдайте изменение цвета бумажки под действием сероводорода, образующегося при разложении резины.

В какой цвет окрашивается бумага? Составьте происходящей при этом реакции. Назовите окрашенное вещество.

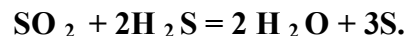
Контрольные вопросы

1. Что такое эластомеры?
2. Что такое натуральный каучук? Записать формулу полимера.
3. Синтетические каучуки. Привести формулы мономеров.
4. Что такое резина? Почему каучук термопластичен, а резина нет?



Опыт 3. Вулканизация каучука.

Пользуясь раствором каучука, например резиновым клеем, можно показать вулканизацию каучука. Опыт проводят под тягой. 10 мл резинового клея наливают в стакан емкостью 50—100 мл и насыщают в течение 4—5 мин сернистым газом (лучше получать его взаимодействием серной кислоты с медью). Местоположение конца газоотводной трубки в жидкости следует менять. После насыщения сернистым газом в резиновый клей пропускают в течение 2—3 мин сероводород до образования белой желеобразной массы. Вулканизация происходит за счет серы, выделяющейся при реакции:



Высокая дисперсность серы сильно ускоряет процесс вулканизации. На полученном образце невозможно показать механические свойства вулканизированного каучука. Но опыты, доказывающие образование повои структуры (пространственной), легко удаются. Кусочек полученной массы заливают бензином (растворения не происходит). Только через много часов можно заметить незначительное набухание

готовые изделия, такие как текстильные волокна, упаковочные пленки, поверхностные покрытия и т.д.

Данные методические указания содержат краткие теоретические сведения по темам лабораторных работ и описание выполнения опытов, вопросы для подготовки к защите лабораторных работ.

При разработке курса преследовалась цель познакомить студентов с составом полимеров и полимерных материалов, их физико-механическими свойствами, осуществить и разложение, и синтез полимеров.

Выполнение лабораторных работ дает возможность закрепить теоретический материал, изложенный в лекциях. Многие опыты могут иметь исследовательский характер, например исследование отношения полимеров к нагреванию, растворителям, химическим реагентам и т.д.

Автор стремится вызвать у студентов интерес при изучении этого раздела органической химии, а также творческий подход к защите лабораторных работ и подготовке к зачету.



Лабораторная работа №1

«Изучение свойств высокомолекулярных соединений – полимеров»

Цель работы

Изучить состав, способы получения полимеров, их свойства.

Теоретические сведения

Полимеры – высокомолекулярные соединения, которые характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до многих миллионов. Вследствие большой молекулярной массы макромолекул полимеры приобретают некоторые специфические свойства. В настоящее время научились синтезировать много разных высокомолекулярных соединений, нашедших применение для изготовления различных материалов: пластмасс, волокон, эластомеров. Для этих материалов очень важны физико-механические свойства – прочность, эластичность, термостойкость. Установлено, что физико-механические свойства высокомолекулярных соединений зависят, прежде всего, от формы молекул.

При разложении получаются жидкие (темные) вещества, которые конденсируются в пробирке 2, и парообразные вещества, в том числе и изопрен (имеет температуру кипения $34,1^{\circ}\text{C}$). Парообразные вещества скапливаются в пробирках 2 и 3. В пробирку 3 наливают 1—1,5 мл разбавленного (подкисленного) раствора перманганата калия (или бромной воды, но с ней опыт длится дольше) и во время опыта ее периодически набалтывают. Опыт прекращают, когда соберется немного конденсата в пробирке 2 и обесцветится жидкость в пробирке 3 (не рекомендуется приливать к жидким продуктам раствор перманганата или бромной воды, так как не заметно будет обесцвечивание). Обесцвечивание растворов указывает на неопредельный характер продуктов, образующихся при разложении каучука.

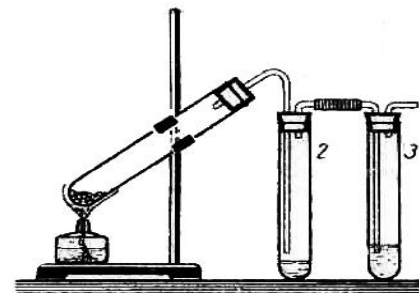


Рисунок 5



структурой, обладающая значительно большей прочностью и эластичностью.

При получении резины наряду с серой в каучук вводят и другие вещества в качестве наполнителей, пластификаторов и т.д. Очень важным наполнителем является сажа, значительно повышая прочность резины и сопротивление её истиранию.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Эластичность каучука и резины.

Тонкую полоску натурального каучука и такой же длины полоску резины (измеряют по линейке) слегка растягивают и измеряют их длину. При этом обращают внимание на то, полностью ли возвращаются в прежнее положение полоски каучука и резины, и выясняют, у какого материала выше эластичность.

Опыт 2. Разложение каучука.

Для опыта берут кусочки натурального каучука и помещают их в пробирку (рис. 5). При нагревании каучука образуются непредельные соединения, среди которых небольшой процент мономера — изопрена.

По *форме молекул* различают два основных типа полимеров: линейные (нитевидные) и трехмерные (объемные, глобулярные). Существует много полимеров, занимающих промежуточные положения между этими крайними типами.

Характерные особенности линейных полимеров – это способность образовывать прочные волокна и пленки, значительная эластичность, способность растворяться, а при повышении температуры – плавиться. Типичные представители – каучук и его синтетические аналоги, полиамидные волокна.

Трехмерные полимеры не плавятся, нерастворимы, значительно менее эластичны, чем линейные полимеры, часто даже хрупкие. В таких полимерах, собственно говоря, утрачивают свой смысл понятия – молекула и молекулярная масса: каждый предмет из трехмерного полимера – это одна гигантская молекула. Употребляемое иногда для них название «сшитые» напоминает о том, что линейные полимеры можно превратить в трехмерные, «сшивая» цепные макромолекулы в пространственную сетку. Именно такой процесс происходит при вулканизации каучука. Другие типичные представители



трехмерных полимеров – это фенолформальдегидные и глифталевые смолы.

Конечно, не только форма, но и *химическая природа* макромолекулы влияет на физико-механические свойства полимера. Если между макромолекулами линейного полимера не возникает значительного взаимодействия (а это значит, что в макромолекуле нет сильно взаимодействующих друг с другом полярных групп), то макромолекулы могут легко передвигаться друг относительно друга, и материал оказывается тягучим. Таков невулканизированный каучук, полиэтилен (особенно при нагревании). Эластичность таких материалов ограничена. По мере того как возрастает взаимодействие между макромолекулами линейного полимера (т. е. по мере накопления в полимере полярных, взаимодействующих друг с другом групп), его свойства постепенно приближаются к свойствам трехмерного полимера. Именно так обстоит дело у целлюлозы, линейные макромолекулы которой сильно связаны друг с другом водородными связями. Того же результата можно достигнуть, химически «сшивая» линейные макромолекулы.

Лабораторная работа №6

«Изучение свойств натурального каучука и его вулканизация»

Цель работы

Изучить строение, свойства, разнообразие каучуков, сравнить свойства натурального каучука и резины.

Теоретические сведения

Важнейшее свойство каучуков – их высокая эластичность, т.е. свойство изменять свою форму под влиянием механического воздействия (например, растягивание) и быстро возвращаться в исходное состояние после прекращения этого воздействия. Эластичность каучука обуславливается его строением.

Чтобы молекулы каучука при растягивании только изменяли свою форму, но не смещались относительно друг друга, что могло бы привести к разрушению изделия, каучук вулканизируют. Основной способ вулканизации каучука – нагревание его серы. При этом атомы серы «смешивают» в некоторых местах молекулы каучука, в результате образуется резина с пространственной



где Н- высота клеевого раствора от основания стакана до верхнего уровня образования пены, мм;

h- высота клеевого раствора от основания стакана до границы раздела: жидкость-пена, мм.

За окончательный результат испытаний принимают средний результат двух определений. Результаты опыта занести в таблицу №3.

Таблица №3.

Клей	Н	h	П
1.			
2.			
3.			

Контрольные вопросы

1. Что такое клей?
2. Что такое адгезия?
3. К какому типу клеев относится клей ПВА, силикатный клей, резиновый клей на основе натурального каучука?
4. Почему растворы клеев характеризуются различными значениями РН среды?

В зависимости от состава основной цепи различают полимеры *карбоцепные* (полимерная цепь состоит только из атомов углерода) и *гетероцепные* (в состав полимерной цепи входят атомы разных элементов). Важный класс образуют *элементарорганические* полимеры, в которых помимо обычных элементов – органоенов входят атомы других элементов – кремния, фосфора, бора, титана и др.

Высокомолекулярные соединения возникают в результате соединения множества молекул низкомолекулярных веществ – мономеров. Важнейшими мономерами являются соединения следующих классов: алкены (этилен, пропилен, изобутен); диены (бутадиен, изопрен); виниловые мономеры (виниловые простые эфиры, винилацетат, винилхлорид, винилиденхлорид); многоатомные спирты (этиленгликоль, глицерин, пентаэритрит); фенол и его гомологи; альдегиды (формальдегид, в меньшей степени ацетальдегид); производные ненасыщенных кислот (эфиры и нитрилы акриловой, метакриловой, малеиновой кислот); дикарбоновые кислоты (адипиновая, малеиновая, терефталевая, фталевая); полиамины



(гексаметилендиамин); соединения амидного типа (мочевина, капролактамы).

Экспериментальная часть

Опыт 1. Термопластичность полимеров.

Для выполнения данного опыта возьмите подготовленные образцы полимеров: полиэтилена, полистирола, поливинилхлорида, фенолформальдегидной смолы. Положите первый образец на асбестовую сетку и осторожно нагрейте. При помощи стеклянной палочки измените, если возможно, форму образца. Дайте полимеру остыть и ещё раз попробуйте изменить его форму. Прделайте то же с остальными образцами и, используя материал лекции, заполните таблицу №1.

Таблица №1.

Название	Формула	Обозначение	Внешний вид	Термопластичный или термореактивный
Полиэтилен				
Полистирол				

Опыт 4. Определение пенистости клея. (Метод взбалтывания вручную).

Используется клей, который растворяется в дистиллированной воде.

Приготовление раствора.

Навеску клея (7,41г.) помещают в химический стакан, заливают 50 мл. водой и выдерживают 24 часа. Набухший клей нагревают на водяной бане при температуре не выше 75° С при помешивании до полного растворения. При набухании и разваривании клея стакан накрывают стеклянной чашкой или часовым стеклом. Приготовленный раствор помещают в стакан с притёртой пробкой вместимостью 100 мл. Стакан с раствором плотно закрывают, погружают в водяную баню так, чтобы уровень воды был несколько выше уровня клея и нагревают в течении 20 минут при температуре 45°С. Затем содержимое стакана взбалтывают в течение 1 минуты в вертикальном направлении с размахом примерно 0,4 м. Взмах вверх и вниз считают за одно встряхивание.

Пенистость клея определяют по формуле:

$$П = H - h,$$



Обработка результатов.

Массовую долю сухого остатка X в процентах вычисляют по формуле:

$$x = \frac{m_1 \times 100}{m}$$

где m - масса клея до сушки, г.;

m_1 - масса клея после сушки, г..

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,5 %.

Опыт 3. Определение концентрации водородных ионов.

Для определения pH необходимо приготовить 1% раствор клея в дистиллированной воде и затем, используя индикаторную бумагу, определить pH клея. Результаты опыта занести в таблицу №2.

Таблица №2.

Название клея	pH

Опыт 2. Горение полимеров.

Возьмите щипцами небольшой кусочек полиэтилена и внесите его в пламя спиртовки. Когда образец загорится, удалите его из пламени.

Повторите опыт с другими полимерами, запишите наблюдения в таблицу №2.

Таблица №2.

Исследуемый полимер		Горение в пламени	Горение вне пламени	Характер продуктов горения
Название	Формула			

Опыт 3. Нитеобразующая способность.

Поместите небольшие кусочки образцов полимеров в фарфоровые чашки и нагрейте их. Из расплавов образцов стеклянной палочкой попытайтесь вытянуть нити.

Запишите наблюдения и отметьте, какие образцы обладают нитеобразующей способностью в большей, какие в меньшей степени. Данные занесите в таблицу №3.



Таблица №3.

Исследуемый полимер		Нитеобразующая способность	Область применения полимера
Название	Формула		

Опыт 4. Отношение полимеров к органическим растворителям, кислотам и щелочам.

В пять пробирок налить по 2 мл бензола. Поместить по кусочку образца полимера в пробирки с растворителем. Отметить изменения, происходящие в пробирках через 5-10 мин., т. е. определите, какие образцы растворяются в данном растворителе. Результаты опыта занести в таблицу №4.

Провести данный опыт, взяв в качестве растворителей бензин, затем ацетон, спирт.

Проверить растворимость данных полимеров в концентрированных растворах серной кислоты, азотной кислоты и разбавленном растворе гидроксида натрия.

Все пробирки осторожно нагреть.

Результаты опытов занести в таблицу №4.

Таблица 1

Название клея	К какому типу относится данный клей	Основные составляющие	Внешний вид клея
1	2	3	4

Опыт 2. Определение массовой доли сухого остатка.

Аппаратура и посуда.

Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру $t=110 \pm 2^\circ\text{C}$
Эксикатор.

Фарфоровая чашечка для взвешивания клея.

2-2,5 г. клея взвешивают в фарфоровой чашке с погрешностью не более 0,0002 г., сушат в сушильном шкафу при $t=110 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. По истечении этого времени чашку охлаждают в эксикаторе и взвешивают с той же точностью. Затем ставят чашку в сушильный шкаф на 10 минут и затем опять охлаждают и взвешивают. Сушку повторяют до тех пор, пока разность между двумя последовательными взвешиваниями будет не более 0,0002 г. минимальная масса чашки с навеской клея принимается как окончательная.



показатель приближенно контролируют выборочным измерением толщины клеевого шва. Для поверхностей сложной конфигурации такой подход неэффективен, и в последнее время его предложено заменить радиоизотопным методом, заключающимся в непрерывном определении в условиях конвейера интенсивности излучения адгезива, модифицированного HN_4Br_2 .

Экспериментальная часть

Опыт 1. Определение внешнего вида клея.

Внешний вид клея определяют, наливая его в пробирку диаметром 14мм из прозрачного стекла, просматривая невооруженным глазом в проходящем свете.

Для определения внешнего вида используют следующие клеи: ПВА, силикатный, резиновый. Результаты опыта занести в таблицу №1.

Таблица №4.

Исследуемый полимер		Органические растворители				HNO_3 конц.	H_2SO_4 конц.	NaOH разб.
Название	Формула	бензол	бензин	ацетон	спирт			

Контрольные вопросы

1. Что такое мономер, полимер?
2. Какая реакция лежит в основе получения исследуемых полимеров? Приведите схемы соответствующих реакций.
3. Как активируют реакции полимеризации?
4. Какие полимеры называют термопластичными, термореактивными?
5. Приведите примеры карбоцепных и гетероцепных полимеров.
6. Что такое реакция сополимеризации?
7. Почему одни полимеры горят, а другие – не горят?
8. Какими, на ваш взгляд, образующимися соединениями вызваны различные запахи при горении образцов полимеров?
9. Почему полимеры обладают различной нитеобразующей способностью?



Лабораторная работа №2

«Изучение качественного состава полимеров – высокомолекулярных соединений»

Цель работы

Ознакомиться с методами определения качественного состава полимеров, выполнить реакции – обнаружению хлора в образцах.

Теоретические сведения

При проведении анализа качественного состава полимеров используется присутствие в их макромолекулах определенных атомов или групп атомов, склонных к специфическим реакциям.

Первое грубое разделение полимеров на основные группы производится по признаку наличия в их составе галоидов, азота, серы, фосфора, кремния.

При проведении качественного анализа применяются специальные пробы. Вот некоторые из них.

измерение продолжительности гелеобразования или достижения максимальной вязкости состава, контролируемой например, по сопротивлению перемешивающего устройства вращению. Более объективные способы основаны на измерении различных объёмных свойств компонентов клея в процессе их взаимодействия. В последнее время для оценки жизнеспособности адгезивов предложено измерять модуль упругости и тангенс угла механических потерь ультразвуковым импульснофазовым методом, а также электрическое сопротивление, диэлектрическую проницаемость методом поляризационного тока или динамической диэлектрической спектроскопии, значение пьезоэлектрического сигнала. Преимуществом подобных физических методов является возможность их использования для изучения клеевых композиций и в отвержденном состоянии, т.е. за точкой гелеобразования; это обстоятельство позволяет выразить взаимосвязь соответствующих факторов в форме монограмм, удобных для практического применения.

Равномерность нанесения клеевого материала имеет важное значение для формирования максимальной площади межфазного контакта. На практике этот



сопротивления перемещения подвижного тела (шариковые или ротационные вискозиметры). В России регламентировано определение условной вязкости, а также её изотермического характера.

Жизнеспособность клеевых материалов зависит от массы адгезива, температуры и влажности окружающей среды, способа гомогенизации материала и формы смесителя. Её измеряют по продолжительности взаимодействия компонентов состава при постоянной температуре, соответствующей режиму хранения, приготовления или применения клея. В последнем случае оценивают продолжительность процесса склеивания, исходя из свойств адгезива. Влияние на данный показатель режимов склеивания и состояния поверхностей субстратов, а так же конструкций изделия учитывают измерением продолжительности достижения постоянной прочности клеевого соединения. Измеряемый при этом параметр выбирают с учетом природы компонентов клеевого состава. Так, для композиции, приготовление которых сопровождается экзотермическим эффектом, измеряют тепловыделение (эпоксидные клеи, отверждаемые полиэтиленполиамидом). На практике предпочитают простейшие методы аналитические:

Проба 1: Растворимость. Помещают в пробирку 0,5 г образца полимера, приливают 5мл, растворителя и встряхивают при комнатной температуре в течение нескольких часов. После этого отличают характер растворимости полимера (растворим, частично растворим или нерастворим). Одновременно отмечают, приобрел ли полимер или его раствор какую-нибудь окраску.

Проба 2: Сплавление с содой или поташом. При сплавлении связываются кислые продукты разложения полимера, что позволяет лучше выявить характерный запах других компонентов. Кусочек полимера сплавляют в пробирке с безводной содой или поташом (слой карбоната высотой 1см). Отличают запах, характер паров и тенденцию к обугливанию

Проба 3: Пиролиз полимера. Нагревают кусочек полимера в пробирке на голом огне и отличают запах, характер паров, обугливание, появление дистиллята.

Целесообразно использовать и известные сведения о полимерах. Например, в данной лабораторной работе речь пойдет о поливинилхлориде и полиэтилене.



Поливинилхлорид. Очень светлоокрашенный твердый полимер. Плотность 1,2-1,75 г/см³. Нерастворим в лигроине и бензоле. Отчетливо положительная проба на хлор. При нагревании размягчается. Горит небольшим пламенем, образуя черный хрупкий шарик. Вне пламени гаснет. При сплавлении с содой обугливается, при этом чувствуется запах, похожий на запах горящего сырого дерева: Выделение паров очень слабое. При пиролизе полимер обугливается, чувствуется резкий запах, выделяются желтые пары, дистиллята при этом нет. Набухает в дихлорэтаноле.

Полиэтилен. По внешнему виду сходен с парафином. Относительно мягкий и эластичный материал. Тонкие плёнки прозрачны. Цвет различный. При нагревании размягчается – можно вытянуть нити. Горит синим пламенем, при этом плавится и образует капли. При проведении реакции на продукты разложения, не обесцвечивает растворы KMnO_4 и бромную воду, проба на галоид – отрицательная.

химические и физико-механические свойства, а также показатели, непосредственно определяющие закономерности процесса склеивания.

Концентрация и плотность клеевого материала определяют как технологические и экономические, так и экологические параметры процесса склеивания. Первые из них связаны с содержанием отвердителя, стойкостью к внешним воздействиям скоростью отверждения и, в конечном итоге, с расходом клея. Природа и количество растворителя обуславливают выбор конструкции, материала и оборудования для изготовления и применения растворных клеев. Концентрация безрастворных клеев (олигомерных, клеев-расплавов и т.д.), как правило, близка к 100%-ной. Эти показатели на практике обычно определяют гравиметрическими методами.

Вязкость клея определяет реологические особенности его применения и выбор технологии процесса склеивания. Для измерения этого показателя предложено большое число конструкций вискозиметров, принцип действия которых основан на определении внутреннего трения композиции по скорости её истечения (воронковые или капиллярные вискозиметры) или



каучуки, фенолформальдегидные смолы, поливинилхлорид, полимеры простых виниловых эфиров, поливинилацетат, полиэкрилаты, полиамиды и др.) или их смесей (например, фенолформальдегидные смолы с поливинилацетатами, полиамидами) в органических растворителях.

Получение таких клеев является весьма несложной операцией растворения готовых полимеров в органических растворителях, причем в большинстве случаев растворение производится без нагревания.

Полнота растворения контролируется по внешнему виду отобранной пробы клея. Раствор фильтруют через металлическую сетку или ткань для очистки от посторонних включений. Готовый клей испытывают в соответствии с техническими условиями (внешний вид, плотность, концентрация, вязкость и клеящая способность).

В некоторых случаях полимеры растворяются в неорганических растворителях и в мономерных продуктах, так называемых реактивных растворителях (растворы каучуков в стироле и др.)

К технологическим параметрам клеевых материалов относят их химический состав, физико-

Экспериментальная часть

Опыт 1. Обнаружение хлора в поливинилхлориде при горении полимера.

Внесите кусочек поливинилхлорида в пламя спиртовки. Обратите внимание на запах продуктов горения, цвет пламени, горит ли полимер вне пламени, происходит ли обугливание. Для сравнения внесите в пламя спиртовки кусочек полиэтилена и обратите внимание на характер горения, а прежде всего, на запах продуктов горения. Результаты опыта занесите в таблицу №1.

Таблица №1

Полимер		Горение		Качественный состав полимера
Название	Формула	В пламени	Вне пламени	
полиэтилен				
полихлорвинил				

Опыт 2. Обнаружение хлора пробой Бейльштейна.

Для проведения опыта используется специально подготовленная медная проволока с 4-5 витками спирали



на конце. Медную спираль необходимо прокалить в пламени спиртовки до исчезновения окраски пламени. Затем остудить спираль на воздухе (нельзя класть ни на стол, ни на основание штатива, иначе придётся прокалывать снова), держа в руке. Закрепите между витками спирали небольшой кусочек поливинилхлорида и внесите спираль с полимером в пламя спиртовки. Запишите наблюдения и дайте им объяснения;

Для сравнения проведите опыт повторно, взяв в качестве испытуемого кусочек полиэтилена. Результаты опыта занесите в таблицу №2

Таблица №2

Полимер		Цвет пламени	Качественный состав Полимера
Название	Формула		

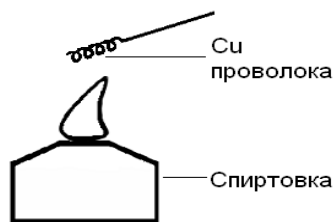


Рисунок 1

растворные, в том числе на водной основе или на основе органических растворителей).

Большинство современных клеев являются композициями на основе различных полимеров, клеящие свойства которых зависят прежде всего от строения и структуры молекул, а так же от ряда других факторов.

Методы изготовления клеящих материалов на основе различных синтетических полимеров весьма разнообразны, так как полимеры могут использоваться в виде растворов в органических растворителях или в мономерах, без растворителей, в виде клеевых смол, отверждающихся в присутствии специальных добавок, различных эмульсий и т. п.

Клеи могут быть *однокомпонентными* и *многокомпонентными*. В первом случае они производятся на химическом предприятии и поступают на завод - потребитель в готовом виде. Многокомпонентные клеи изготавливаются на месте потребления из отдельных компонентов причем каждый из компонентов такого клея может храниться в течение достаточно длительного времени.

Наиболее обширную группу клеев представляют собой растворы различных полимеров (полиизобутилен,



По химической природе клеи принято классифицировать на *натуральные и синтетические*. К первым относят животные, растительные и минеральные (по признаку происхождения), ко вторым – неорганические (керамические, силикатные и цементные) и полимерные, или, следуя терминологическим рекомендациям Международного союза чистой и прикладной химии, эластомерные (вулканизирующиеся и самовулканизирующиеся, т.е. отличающиеся по механизму структурирования продукты) и пластомерные (термопластичные и термореактивные), а также комбинированные (эластомерно-пластомерные) клеи.

Природа основного компонента определяет состав клея (наличие отвердителей, целевых добавок и т. д.), условия его отверждения (при комнатной или повышенной температуре), включая продолжительность (от секунд до суток), число компонентов (одно -, многокомпонентный состав, адгезив с отдельным нанесением компонентов на субстраты) и, в конечном итоге, выпускную форму - твердую (пленочный или гранулированный клей), пастообразную (герметики, клеи для липких лент) или жидкую (клеи безрастворные или

Опыт 3. Исследование продуктов разложения полимеров. Пиролиз поливинилхлорида.

Собрать прибор, как показано на рисунке 2. Пробка с газоотводной трубкой должна быть притёрта к пробке 1 - т.е. прибор герметичен. В пробирку 1 положить кусочек поливинилхлорида, а в пробирку 2 налить 2 мл дистиллированной воды добавить 10 капель раствора синего лакмуса. Закрепите пробирку с газоотводной трубкой в штативе под углом 45°. Прогревайте осторожно на пламени спиртовки сначала всю пробирку 1, затем только ту её часть, в которой находится полимер. Результаты опыта занести в таблицу №3.

Таблица №3

Полимер		Продукты разложения				Качественный состав полимера
Название	Формула	Ca(OH) ₂	синий лакмус	красный лакмус	AgNO ₃	

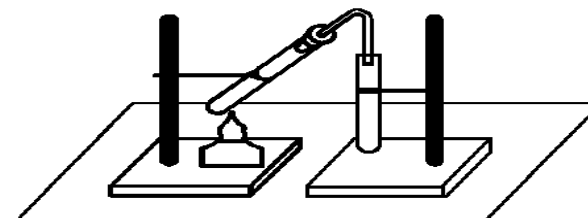


Рисунок 2



Контрольные вопросы

1. Что такое качественная реакция?
2. Какие методы используются для анализа качественного состава полимеров?
3. Как открывают галоиды в полимерах?

Лабораторная работа №3

«Изучение свойств химических и природных волокон»

Цель работы

Изучить состав, свойства и способы получения природных и химических волокон.

Теоретические сведения

Химические волокна получают из растворов или расплавов волокнообразующих полимеров.

Выделяют две группы химических волокон: *синтетические*, например, полиамидные, полиэфирные, полиакрилонитрильные волокна и *искусственные* (из

Лабораторная работа №5

«Клеи. Методы испытаний»

Цель работы

Ознакомиться с клеями разного типа, их составляющими и методами их испытаний.

Теоретические сведения

Появление во всех областях техники новых материалов и возросший уровень требований к технологии и качеству их соединения являются важнейшей предпосылкой развития клеевых соединений. Преимущества их перед традиционными резьбовыми, сварными, клепаными, штифтовыми соединениями общеизвестны: легкость, прочность, технологичность и т.д. в ряде случаев склеивание бывает просто незаменимо.

Клеи представляют собой вещества или смеси веществ органического, элементоорганического происхождения, которые, благодаря сочетанию хорошего прилипания (адгезии), механической прочности (когезии), отсутствию хрупкости, минимальной усадке при отверждении, пригодны для прочного соединения различных материалов.



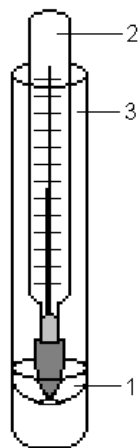


Рисунок 4

Контрольные вопросы

1. Что такое аморфное состояние полимеров? Привести примеры.
2. Каковы три состояния линейных полимеров?
3. Что такое деструкция полимера?
4. Кристаллическое состояние полимеров. Привести примеры.
5. Каков температурный интервал $T_{ст}-T_t$ для эластомеров?

природных полимеров, главным образом из целлюлозы и её эфиров), например, вискозное волокно, ацетатное, медноаммиачное. Волокна выпускаются в виде непрерывных нитей и, следовательно, волокнообразующие полимеры должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1. плавиться или растворяться в доступных растворителях;
2. образовывать длинные тонкие жидкие нити при продавливании через фильеры расплавов или растворов полимеров;
3. высоко ориентироваться в механическом поле;
4. кристаллизоваться или образовывать упорядоченные области с мезоморфной структурой.

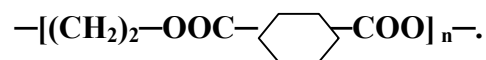
Вследствие этого макромолекулы волокнообразующего полимера должны обладать *линейной* и, как правило, *стереорегулярной* конфигурацией, узким молекулярно-массовым распределением полимера, молекулярной массой от 10 тыс. до нескольких сотен тысяч единиц.

Полиамидными называются синтетические волокна, получаемые из полимеров, состоящих из повторяющихся простых структурных элементов: полиметиленовые цепочки из групп (CH_2) в этих волокнах



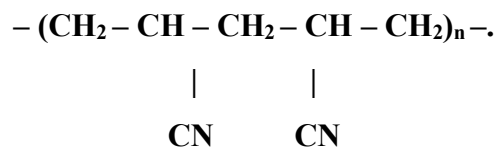
связаны между собой аминокислотными группировками $-\text{NH}-\text{CO}-$. Полиамидные синтетические волокна обладают ценными свойствами, близкими к свойствам натуральных белковых волокон шерсти и шелка.

В нашей стране волокно, которое относится к классу *полиэфирных волокон*, называется *лавсан*. Оно получается в результате реакции поликонденсации терефталевой кислоты или её диметилового эфира и этиленгликоля; макромолекула волокна имеет следующее строение:



Полиэфирное волокно является одним из наиболее упругих волокон, устойчивым к свету, химически устойчивым.

Полиакрилонитрильное волокно состоит из полиакрилонитрила. Строение макромолекулы акрилонитрила может быть представлено следующим образом:



отверстием в дне(1). Чашечка прикреплена к термометру(2) с помощью металлической гильзы. Термометр с чашечкой укрепляют в пробирке(3) так, чтобы между дном пробирки и чашечкой оставался некоторый промежуток. Пробирку в свою очередь укрепляют в колбе с глицерином для равномерного нагрева. Перед определением стеклянную чашечку вынимают из гильзы, ставят на стекло и вливают в неё расплавленный полимер. В расплавленный полимер помещают термометр, и чашечку закрепляют в обойме гильзы. Когда полимер хорошо застынет, собирают прибор и производят нагревание, повышая температуру со скоростью 1°C в минуту. Температура, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне чашечки и падает на дно пробирки, считается температурой каплепадения.

Этот метод пригоден для испытания полимеров только сравнительно низкого молекулярной массы.



Метод пригоден для испытаний полимеров сравнительно низкой молекулярной массы.

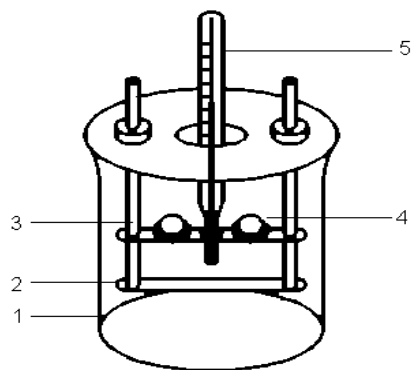


Рисунок 3

Опыт 2. *Определение температуры каплепадения по Уббеллоде.*

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственного веса. Температуру каплепадения определяют в приборе Уббеллоде.

Прибор (рис. 4) состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в стеклянную чашечку с

Полиакрилонитрил можно рассматривать как полиэтилен, у которого атом водорода при каждом втором атоме углерода замещен нитрильной группой. Полиакрилонитрильное волокно обладает высокой прочностью, но недостатком является хрупкость и связанная с этим низкая прочность к истиранию. Термостойкость высокая: при $t = 220 - 230^{\circ}$ оно размягчается и одновременно разлагается. Известно, что возможно получение волокон не из чистого полиакрилонитрила, а из сополимеров на базе акрилонитрила.

Из волокон на основе поливинилового спирта наибольшее распространение получило волокно вилол (винилон). Это поливинилформальное волокно сложного строения. Благодаря большому количеству гидроксильных групп в его составе волокно вилол по сравнению с другими синтетическими волокнами обладает некоторыми ценными свойствами: хорошо сохраняет тепло и выдерживает горячую утюжку (до $t = 200^{\circ}$), сохраняет размеры при стирке, быстро высыхает.

Искусственные волокна получают из природных высокомолекулярных соединений. К искусственным волокнам относят вискозное, медно-аммиачное,



ацетатное и другие. *Вискозное* волокно получают из древесной *целлюлозы*, *медно-аммиачное* – из хлопкового пуха; исходным сырьём для получения *ацетатного* волокна является так же хлопковый пух или специальные сорта очищенной древесной целлюлозы.

Вискозное и *медно-аммиачное* волокна состоят из гидрат – целлюлозы, которая отличается от природной целлюлозы, меньшей степенью полимеризации и меньшим количеством глюкозных остатков в молекуле. Структура её более рыхлая, она обладает большей реакционной и сорбционной способностью.

Ацетатное волокно состоит из сложного уксуснокислого эфира целлюлозы или ацетилцеллюлозы. Этот эфир образуется при взаимодействии целлюлозы и уксусного ангидрида в присутствии катализатора. Практически получается продукт, так называемый первичный ацетат, с содержанием 61-62% уксусной кислоты. Первичный ацетат служит исходным продуктом для получения триацетатного волокна. Прочность химических целлюлозных волокон меньше, чем прочность природных целлюлозных волокон. Потеря прочности в мокром состоянии вискозного волокна

Температура размягчения обычно определяется путем нагревания образца полимера под действием некоторой постоянной нагрузки.

Наиболее известен опыт «Кольцо и шар». Метод сводится к тому, что предварительно расплавленный полимер, залитый в формочку и охлаждённый в ней, медленно нагревается при одновременном действии нагрузки. Температура, при которой происходит деформация или разрыв слоя полимера, отмечается как температура размягчения.

При проведении испытания необходим прибор, изображённый на рис. 3. Используются два стакана, входящие один в другой. Наружный стакан заполняется глицерином на высоту 5см. и служит термостатом. Во внутренний стакан помещают штатив с двумя кольцами (4) и термометром (5). Нижняя пластинка (2) служит для смягчения удара при падении шарика на дно стакана.

До начала опыта кольца заполняются расплавленным полимером. Штатив помещают в глицериновую баню и нагревают. Отмечают температуру, при которой шарик, провисая в слое полимера, коснётся нижней пластинки.



3. температуру каплепадения, т. е. перехода в капельно – жидкое состояние (для сравнительно низкомолекулярных полимеров);

4. температуру плавления сравнительно монодисперсных – кристаллических полимеров, для которых она может являться температурой перехода в аморфное, высокоэластическое, или в вязкотекучее состояние, в зависимости от величины молекулярной массы полимера. Этот переход совершается обычно в очень узком интервале температур (2 - 3°C);

5. очень важной характеристикой полимеров является также температура разложения под влиянием тепла, определяющая устойчивость полимера к термической деструкции. Эту характеристику можно установить двумя способами: непосредственным определением температуры разложения или определением потери массы при заданной температуре.

Экспериментальная часть

Опыт №1. Определение температуры размягчения.

составляет 50-60%, медно - аммиачного 40-45%, ацетатного 30-35% и триацетатного 25-30%.

Экспериментальная часть

Опыт 1. *Отношение волокон к нагреванию и горению.*

Взять подготовленные образцы различных волокон: капрон, нитрон, нейлон, ацетатное волокно, кусочек шерсти и хлопка. Положить их на асбестовую сетку и осторожно нагреть. Из расплава волокна стеклянной палочкой попытайтесь вытянуть нить.

Затем, взяв щипцами образец волокна, внесите его в пламя спиртовки.

Повторите опыт с другими образцами. Обратите внимание, с какой скоростью происходит горение, каков запах продуктов горения, свойства остатка, который остаётся после сгорания. Результаты опыта занести в таблицу №1.



Таблица №1.

Название волокна	Формула полимера	Внешние признаки	Способ получения	Сжигание

Опыт 2. Исследование продуктов разложения различных волокон.

Провести пиролиз капрона. Нагреть кусочек капронового волокна в закрытой пробкой пробирке на открытом огне и отметить наличие запаха, характер паров, обугливание, появление дистиллата. Если к газоотводной трубке пробирки во время нагревания поднести влажную бумажку универсального индикатора, то выделяющийся продукт изменит её цвет.

Провести пиролиз других образцов синтетических волокон. Подтвердить, что ацетатное волокно при нагревании выделяет продукты разложения, которые тоже изменяют цвет универсального индикатора.

Провести данный опыт с другими образцами волокон.

фракций низкомолекулярными фракциями. При этом увеличивается температурный интервал, в котором происходит переход полимера в жидкое состояние. Иногда этот интервал достигает 20 – 30°C.

Во многих практических случаях необходимо определить температурный интервал, в котором происходит размягчение полимера (независимо от физической сущности самого процесса размягчения). Этот температурный интервал, в зависимости от величины молекулярного веса, формы и гибкости макромолекул, соответствует переходу полимера из высокоэластического или стеклообразного состояний в вязкотекучее, или же из кристаллического состояния в высокоэластическое или в вязкотекучее.

Для характеристики полимера обычно определяют:

1. температуру стеклования, при которой прекращается не только перемещение макромолекул полимера друг относительно друга, но и теряется подвижность отдельных звеньев в макромолекулах;
2. температуру текучести полимера, соответствующую началу вязкого течения, т. е. взаимного перемещения макромолекул полимера;



зависимости от химического строения полимера (точнее, от энергии взаимодействия между группами атомов в цепи и между макромолекулами), а также от молекулярного веса, полидисперсности и гибкости макромолекул переход из стеклообразного состояния в вязкотекучее разделен большим или меньшим интервалом высокоэластического состояния. Аморфные полимеры не имеют определенной температуры плавления, которая для низкомолекулярных веществ является константой, характеризующей данное индивидуальное соединение. Они характеризуются большим или меньшим температурным интервалом размягчения.

Между температурой текучести, молекулярным весом и величиной энергии межмолекулярного взаимодействия существует определенная зависимость. Чем больше энергия межмолекулярного взаимодействия, тем при меньшей молекулярной массе будет наблюдаться данная температура текучести.

Температура текучести полимеров зависит также от их полидисперсности по молекулярной массе. Наличие большого набора молекул различной молекулярной массы вызывает понижение температуры текучести полимера вследствие пластификации его высокомолекулярных

Определить РН среды при разложении образцов.
Заполнить таблицу №2.

Таблица №2.

Название волокна	Формула	Реакция среды РН	Качественный состав волокна

Опыт 3. Действие растворителей, а также кислот и щелочей на различные волокна.

В 3 пробирки налить по 1 мл ацетона. Опустить в каждую по кусочку волокна. Через некоторое время отметить, происходит ли изменение в пробирках. Провести опыт, взяв в качестве растворителя бензин.

Затем испытать волокна на растворимость в концентрированных растворах HNO_3 и H_2SO_4 и разбавленном 10%-ном растворе щелочи NaOH .

Аккуратно нагреть пробирки. Результаты опыта занести в таблицу №3.

Таблица №3.

Название волокна	Формула	Действие кислот и щелочей			Действие органических растворителей	
		HNO ₃ конц.	H ₂ SO ₄ конц.	NaOH разб.	Ацетон	Бензин
Капрон						
Нитрон						
Триацетат						

Контрольные вопросы

1. Каким основным требованиям должны удовлетворять полимеры, из которых могут быть сформованы химические волокна?
2. Какими, на ваш взгляд, образующимися соединениями вызваны различные запахи при горении разных образцов волокон?
3. Почему при разложении капрона и нитрона универсальный индикатор меняет цвет на синий (РН > 7)? Привести формулу волокна, подтверждающую ответ.
4. Почему при разложении ацетатного волокна влажная универсальная бумага окрашивается в красный цвет?

Лабораторная работа №4

«Температурные характеристики полимеров»

Цель работы

Изучить свойства полимеров. Ознакомиться со способом определения температуры размягчения.

Теоретические сведения

Тепловая энергия, которая при нагревании сообщается веществу, переходит в кинетическую энергию молекул. Усиленное тепловое движение вызывает постепенное ослабление роли сил межмолекулярного взаимодействия. В определенном более или менее узком интервале температур, характерном для данного полимера, он переходит из твердого состояния в жидкое. Такой процесс возможен лишь в том случае, если макромолекулы полимера имеют линейное или разветвленное строение.

Установлено, что линейные аморфные полимеры могут находиться в трёх физических состояниях: *стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем*. В

