

Задачи практикума по химии полимеров

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ (3 работы)

Работа 1: Релаксационные процессы в полимерах. Релаксация напряжения.

Релаксация – процесс структурной перестройки вещества при переходе из неравновесного состояния в равновесное, который осуществляется во времени. Большие обратимые деформации полимеров в высокоэластическом состоянии всегда развиваются во времени, поскольку они связаны с перемещением сегментов макромолекул, которые не могут произойти мгновенно. Поэтому высокоэластическая деформация является релаксационным процессом.

Если образец слабо сшитого эластомера подвергнуть быстрой деформации и закрепить в растянутом состоянии, то напряжение, необходимое для поддержания этой постоянной деформации, уменьшается во времени, стремясь к некоторому постоянному значению. Этот процесс называется релаксацией напряжения и может быть представлен зависимостью либо напряжения, либо модуля упругости (G) от времени (рис. 1, кривая 1). В общем случае модуль упругости складывается из двух составляющих: равновесного модуля (G_{∞}), зависящего от температуры и густоты химической сетки полимера, и релаксационного модуля (G_t), меняющегося во времени и обусловленного физическими узлами (флуктуационной сеткой) в полимере: $G = G_t + G_{\infty}$

Уменьшение релаксационного модуля происходит по экспоненциальному закону и характеризуется некоторым параметром, называемым временем релаксации. Однако зависимость релаксационного модуля от времени не подчиняется уравнению с одним временем релаксации (рис. 1, кривая 2), а может быть описана как сумма нескольких экспонент с различными временами релаксации:

Рис. 1

$$G_t = G_a * \exp\{-t / \tau_a\} + \dots + G_{m-1} * \exp\{-t / \tau_{m-1}\} + G_m * \exp\{-t / \tau_m\} =$$

$$= \sum G_i * \exp\{-t / \tau_i\}$$

Другими словами, релаксационные свойства полимеров характеризуются широким набором (спектром) времен релаксации. Это обусловлено тем, что макромолекулы не являются элементарными кинетическими единицами, а представляют собой совокупность различных по величине и подвижности кинетических единиц: боковые атомные группы, звенья цепи, сегменты, отдельные цепи, некоторые надмолекулярные образования и т. п. Подвижность каждой структурной единицы характеризуется своим временем релаксации, лежащим в интервале от малых долей секунды до многих лет.

Деформационные свойства полимерного материала зависят от соотношения времени действия силы (t) и времен релаксации (τ) его структурных элементов. Если $t / \tau \ll 1$, когда τ велико (например, полимер в твердом состоянии) или t очень мало (при высоких скоростях механического воздействия), система практически не релаксирует. При $t / \tau \gg 1$, т. е. при очень малых τ (при высоких температурах) или очень больших t , система очень быстро релаксирует и достигает равновесного состояния. Релаксационные процессы проявляются максимально при $t / \tau \sim 1$, что наблюдается в высокоэластическом состоянии, особенно вблизи температуры стеклования. Для эластомеров время действия силы оказывается внутри спектра времен релаксации и для полной характеристики полимера необходимо знать его релаксационный спектр.

При достаточно больших временах действия силы ($t > t'$) реализуются процессы с максимальным временем релаксации (τ_m), которое может быть определено из наклона прямолинейного участка зависимости $\ln G_t$ от t (Рис. 2): $\ln G_t = \ln G_m - t / \tau_m$. Из отрезка, отсекаемого на оси ординат

Рис. 2

Рис. 3

при $t = 0$, определяют $\ln G_m$, где G_m – доля общего модуля упругости, обусловленная подвижностью элементов со временем релаксации τ_m .

Затем, построив зависимость $\ln(G_t - G_m)$ от t , аналогично находят G_{m-1} и τ_{m-1} . Повторяя эту операцию, получают набор времен релаксации и соответствующих им долей общего модуля.

От набора дискретных времен релаксации можно перейти к непрерывному спектру времен релаксации. Тогда релаксационный модуль принимает вид:

$$G_t = \int_0^{\infty} G(\tau) * \exp\left\{\frac{-t}{\tau}\right\} d\tau$$

Обычно предпочитают пользоваться логарифмической шкалой времени, вводя вместо $G(\tau)$ функцию $H(\ln \tau)$:

$$G_t = \int_{\ln t}^{\infty} H(\ln \tau) * \exp\left\{\frac{-t}{\tau}\right\} d \ln \tau,$$

где $H(\ln \tau) d \ln \tau$ – доля модуля, которая обусловлена работой элементов с временами релаксации, лежащими в интервале от $\ln \tau$ до $\ln \tau + d \ln \tau$,

$H(\ln \tau)$ – функция распределения долей общего модуля по $\ln \tau$.

Рис. 4

На рис. 4 представлен типичный релаксационный спектр линейного аморфного полимера при постоянной температуре. Максимумы на спектре соответствуют временам релаксации, характеризующим подвижность различных релаксирующих структурных единиц:

- γ – боковых групп,
- β – мономерных звеньев ($10^{-8} - 10^{-7}$ сек),
- α – сегментов ($10^{-6} - 10$ сек)
- $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – надмолекулярных структур, физических узлов сетки ($10^2 - 10^4$ сек),
- δ – химических поперечных связей ($10^7 - 10^9$ сек).

Каждое дискретное время зависит от температуры и снижается при ее повышении:

$$\tau_i = B_i * \exp\left\{\frac{U_i}{k * T}\right\},$$

где B_i – постоянная, зависящая от размера структурного элемента,
 U_i – энергия активации перехода структурного элемента из неравновесного состояния в равновесное.

В стеклообразном состоянии релаксация сопровождается γ - и β -переходами, энергии активации которых невелики и высота пиков небольшая. В высокоэластическом состоянии основную роль в релаксационных процессах играют α , λ , δ -переходы, т. е. ориентация сегментов, перегруппировки надмолекулярных структур и химических связей.

Цель работы: Получение кривой релаксации напряжения в эластомере. Построение с помощью ЭВМ спектра времен релаксации и определение характеристических времен релаксации полимера.

Приборы: Разрывная машина, ЭВМ, секундомер, линейка, торцевой ключ.

Образцы: Полибутилметакрилат (ПБМА), резины на основе синтетического каучука с разной частотой сшивки (СКН-26-16, СКН-26-8, СКН-26-2).

Методика работы

- На образец полимера в форме двусторонней лопатки нанесите ручкой с помощью специального метчика 4 метки: две средние определяют рабочую часть образца, а две крайние указывают места закрепления образца в зажимах разрывной машины. Измерьте длину рабочей части (l_0 , мм) и площадь поперечного сечения (s_0 , мм²) образца.
- Педаль сцепления в нижней части машины установите в горизонтальное положение.
- Закрепите образец в зажимы машины сначала вручную, затем с помощью торцевого ключа.
- Стрелки на шкале нагрузок установите на нулевое деление.
- Педаль сцепления поверните против часовой стрелки (скорость 60 мм/мин).
- Для растяжения образца включите двигатель машины нажатием кнопки "**ВНИЗ**". Степень растяжения определяется величиной

прикладываемой нагрузки, которая для разных образцов различна:

Полимер	Нагрузка, кг
ПБМА	1.1 – 1.3
СКН-26-16	2
СКН-26-8	1.2
СКН-26-2	0.5

Как только стрелка на шкале нагрузок достигнет заданной величины, выключите двигатель машины кнопкой "СТОП" и сразу же включите секундомер. Работа выполняется вдвоем: один следит за стрелкой, включает – выключает прибор и снимает показания, другой – включает секундомер, записывает показания прибора и время их снятия. Фиксируйте значения нагрузок через 10, 20, 30, 60 сек, 5, 10 мин и далее через каждые 10 мин в течение 1 – 1.5 часов до достижения постоянной величины нагрузки. Результаты измерений запишите в виде таблицы:

Время, сек, мин	Нагрузка, Г

- Как только темп изменения нагрузки замедлится, измерьте максимальное удлинение рабочей части образца (l_{∞} , мм), так как образец может к концу опыта порваться из-за сокращения его долговечности под нагрузкой.

Обработка результатов

Вычислите степень удлинения образца: $\varepsilon = \frac{l_{\infty} - l_0}{l_0}$ и площадь поперечного сечения образца (мм^2) в растянутом состоянии: $S_{\infty} = \frac{S_0 * l_0}{l_{\infty}}$. Постройте график зависимости нагрузки от времени, из которого определите установившееся постоянное значение величины нагрузки (F_{∞} , Г).

Построение непрерывного спектра времен релаксации по данным опыта выполняйте с помощью программы "relaxy.exe" на ЭВМ "Mazovia".

Порядок работы на ЭВМ

1. Работайте на диске "С" в директории "PRACTIC".
2. Введите данные своего эксперимента в файл "datademo 1". Для этого наберите на клавиатуре: lex datademo 1 и нажмите клавишу "ENTER". Если файл заполнен другими данными, вместо них введите свои в том же порядке:

первая строка	–	число экспериментальных точек, т. е. число пар значений время-нагрузка;
вторая	–	число, равное произведению степени удлинения на площадь поперечного сечения образца в растянутом состоянии ($\epsilon * s_{\infty}$);
третья	–	установившееся значение нагрузки (F_{∞} , Г), рекомендуется ввести немного меньшее значение, чтобы учесть последнюю экспериментальную точку;
четвертая и след.	–	пары чисел: время (сек) – нагрузка (Г), при этом первое значение времени должно быть равно 0.1 сек.
3. Проверьте соответствие числа экспериментальных точек цифре в первой строке. Запишите введенные данные в память машины. Для этого нажмите клавишу **F10**, наведите курсор на команду "СОХРАНИТЬ" и нажмите клавишу "ENTER". Немного подождите и еще раз нажмите "ENTER".
4. Вновь нажмите клавишу **F10**, наведите курсор на команду "КОНЕЦ" и нажмите "ENTER".
5. Для запуска программы построения спектра наберите на клавиатуре: relaxu.exe datademo 1 и нажмите "ENTER". Через некоторое время на экране появится спектр времен релаксации.
6. Проведите анализ полученного спектра с помощью нескольких операций:

Add one point	–	добавить одну экспериментальную точку,
Cut one point	–	убрать одну экспериментальную точку,
Scanning relaxation spectrum	–	сканирование спектра,
Exit to DOS	–	выход из программы.

Операторы Add и Cut меняют масштаб абсциссы, как бы растягивая график, и позволяют более подробно рассмотреть его рисунок. Наведите курсор на оператор Add или Cut и нажимайте клавишу "ENTER", следя за изменением графика на экране. Максимумы функции $N(\ln \tau)$ соответствуют концентрации релаксационных процессов и им отвечают характеристические значения времен релаксации для данного полимера, которые нужно определить с помощью операции сканирования.

Выбрав четкий рисунок одного или сразу нескольких максимумов на графике, наведите курсор на команду "Scanning" и нажмите **"ENTER"**. На экране появится стрелка. Выбрав шаг движения стрелки (например, в одну точку), нажмите клавишу **F3**. С помощью клавиш "ВЛЕВО", "ВПРАВО" установите стрелку на максимуме графика. В правой нижней части экрана считайте значения времени релаксации (сек) и функции $H(\ln \tau)$.

Далее, нажав клавишу **"Esc"**, выйдите из режима сканирования, с помощью операторов Add или Cut найдите другой участок графика и сканируйте его.

Таким образом определите характеристические времена релаксации данного полимера и соответствующие значения функции $H(\ln \tau)$. Найденные величины запишите в виде таблицы:

Полимер:	
τ , сек	$H(\ln \tau)$

7. Для выхода из программы наведите курсор на оператор "Exit" и нажмите **"ENTER"**.

Задание: Подвижность каких структурных элементов предположительно характеризуют полученные времена релаксации полимера? Как будет изменяться спектр времен релаксации испытанного полимера с изменением температуры опыта?

Работа 2: Изучение механических свойств полимеров методом динамометрии

Цель работы: Получение деформационных кривых в координатах нагрузка – удлинение пленок аморфного поливинилхлорида при разных температурах и определение температуры стеклования полимера из температурной зависимости предела вынужденной эластичности.

Приборы: Динамометр, штатив для держателя образца полимера, микрометр, отвертка, линейка.

Образцы: Пленка аморфного поливинилхлорида (ПВХ).

Порядок работы на динамометре

1. Образцы полимера имеют форму двусторонней лопатки. Измерьте линейкой длину (l_0 , мм) и ширину (h_0 , мм) рабочей части образца и микрометром толщину (d_0 , мм) образца.
2. Выньте из печи динамометра держатель образца и установите его в специальный штатив на рабочем столе. Освободив стопорный винт, опустите шток с верхним зажимом так, чтобы расстояние между верхним и нижним зажимами было немного меньше длины рабочей части образца. Закрепите стопорный винт на штоке. Вставьте в зажимы образец полимера и хорошо закрепите его с помощью отвертки.
3. Держатель с образцом поместите в печь динамометра и закрепите крепежными гайками, подложив под них шайбочки.
4. Нажмите кнопку магнитного пускателя, укрепленного на стене. Включите мотор, нажав кнопку "ВВЕРХ", и подождите, пока шток держателя поднимется настолько, что нижний край соединительной гайки будет на 1 – 2 мм ниже нижнего края нарезки на штоке. Выключите мотор, нажав кнопку "СТОП". Наденьте и закрутите соединительную гайку на штоке до упора и сразу же освободите стопорный винт на штоке.
5. Деформационные кривые снимают при трех температурах: комнатной, 30° и 35°C. Для получения надежных результатов при каждой температуре снимают 2 – 3 образца. Опыт можно сократить по согласованию с преподавателем. Сначала проводят опыт при комнатной температуре.
6. Включите нижний тумблер на записывающем потенциометре. Вставьте и слегка ввинтите перо с чернилами в специальное гнездо на самописце. Проверьте, чтобы оно писало по бумаге.

7. Включите верхний тумблер (протяжка бумаги) на самописце и подождите, пока перо пропишет нулевую линию в 3 – 5 мм.
8. Включите мотор, нажав кнопку "**ВНИЗ**" и подождите, пока пропишется кривая растяжения. Как только образец порвется (перо резко сдвинется вправо), сразу же выключите верхний тумблер самописца и выключите мотор, нажав кнопку "**СТОП**". Слегка приподнимите перо самописца, чтобы чернила не вытекали на бумагу. Один опыт закончен.
9. Закрепите стопорный винт на штоке. Открутите соединительную гайку со штока. Открутите крепежные гайки с держателя образца. Выньте держатель с порванным образцом. Вставьте новый образец.
10. Следующие опыты проводят при повышенных температурах. Вставив держатель с новым образцом в печь, опустите термопару в специальное гнездо печи. Включите потенциометр (ЭПВ), регулирующий температуру, тумблером на передней панели прибора. Стрелку по задающей шкале ЭПВ поставьте на 30°C с помощью винтовой ручки над шкалой.
11. Включите нагрев печи, поставив ручку ЛАТР'а на 60 В.
12. По достижении заданной температуры деления нижней контролирующей шкалы ЭПВ совпадут с делениями верхней задающей шкалы. Выдержите образец при данной температуре 10 мин. и растяните, записав кривую растяжения, как это делали при комнатной температуре.
13. При смене образцов термопару из печи выньте и временно отключите ЭПВ и ЛАТР. Для получения 35°C стрелку по задающей шкале ЭПВ поставьте на 35°C, а ЛАТР по-прежнему на 60 В.
14. После окончания всех опытов выключите все приборы. Вывинтите перо с чернилами и закройте его специальным колпачком. Оторвите часть диаграммной ленты с записанными кривыми растяжения.

Обработка результатов

Полученные кривые растяжения имеют вид:

Горизонтальная ось соответствует нагрузке (F , в масштабе 82 г/см), вертикальная – удлинению (Δl в см) образца. На каждой кривой выделяют три участка: ОВ, ВС, СР. В точке В начинается образование "шейки", в

точке Р происходит разрыв образца. Вычисляют напряжение образования "шейки", т. е. предел вынужденной эластичности (σ_B), и разрывное напряжение (σ_P) для разных температур деформирования ПВХ.

По графикам определяют величины нагрузок в точках В и Р и удлинение при разрыве. Истинное удлинение получают с учетом скорости протяжки бумаги ($V_{БУМ} = 12$ мм/мин) и скорости растяжения ($V_{ДЕФ} = 14$ мм/мин): $\Delta l * V_{ДЕФ} / V_{БУМ}$.

Для нахождения напряжений (σ_B и σ_P):

$$\sigma_B = F_B / S_B$$

$$\sigma_P = F_P / S_P$$

надо знать площади поперечного сечения образца на этих стадиях деформирования (соответственно S_B и S_P). Их вычисляют, предполагая, что объем образца не изменяется при растяжении. Тогда:

$$S_B = S_0 * l_0 / l_B \text{ (мм}^2\text{)}$$

$$S_P = S_0 * l_0 / l_P \text{ (мм}^2\text{)},$$

где

$$l_B = l_0 + \Delta l_B,$$

$$l_P = l_0 + \Delta l_P.$$

Результаты измерений и расчетов вносят в таблицу:

Т°С	F _B		Δl _B , мм	S _B , мм ²	σ _B , Г/мм ²	F _P		Δl _P , мм	S _P , мм ²	σ _P , Г/мм ²
	см	г				см	г			

По результатам расчетов строят зависимости предела вынужденной эластичности и разрывного напряжения от температуры деформирования ПВХ. Экстраполяцией зависимости предела вынужденной эластичности от температуры к нулевому напряжению находят температуру стеклования ПВХ в заданном режиме испытания.

Задание: Объяснить механизм деформации аморфного ПВХ и влияние температуры на предел вынужденной эластичности и разрывное напряжение образца.

Работа 3: Явление гистерезиса при деформации полимера

Гистерезис – это отставание во времени реакции полимера на изменяющееся внешнее воздействие.

При растяжении образца эластомера с некоторой постоянной скоростью и последующем его сокращении с той же скоростью кривая растяжения (OAB) не совпадает с кривой сокращения (BE₂), образец не возвращается в исходное состояние, а имеет остаточную деформацию (ε₂). И при растяжении, и при сокращении образца макромолекулы изменяют свою конформацию. При этом флуктуационная сетка физических узлов затрудняет достижение равновесной конформации, соответствующей напряжению в данный момент. В результате деформация всегда отстает от напряжения.

Работа, затраченная при растяжении образца (A_{раст}), равна площади под кривой растяжения (OABε₁), а работа, возвращенная при сокращении образца (A_{сокp}), – площади под кривой сокращения (ε₂BE₁).

$$A_{раст} = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma d\varepsilon \qquad A_{сокp} = \int_{\varepsilon_2}^{\varepsilon_1} \sigma d\varepsilon$$

Разность между ними, равная площади петли гистерезиса (OABE₂):

$$\Delta A = A_{раст} - A_{сокp} = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma d\varepsilon$$

представляет собой часть затраченной работы, которая идет на преодоление внутреннего трения при деформировании

и необратимо теряется в виде теплоты. Эту часть работы называют механическими потерями. Для характеристики гистерезисных свойств вводится понятие коэффициента механических потерь:

$$\chi = \frac{\Delta A}{A_{раст}}$$

Величина механических потерь зависит от условий деформирования: температуры и скорости воздействия. Чем ближе эти условия к равновесным, тем меньше механические потери. Когда время воздействия существенно больше времени релаксации элементов структуры полимера ($t \gg \tau$), механические потери отсутствуют.

Цель работы: Получение зависимостей напряжение – деформация аморфного полимера при растяжении и сокращении образца при комнатной температуре и двух скоростных режимах. Расчет коэффициентов механических потерь.

Оборудование: Разрывная машина.

Образцы: Полибутилметакрилат (ПБМА), резина (СКБ-26-16).

Порядок выполнения работы

1. Рукоятку сцепления поставить в наклонное положение (сцепления нет).
2. Образец полимера в форме двусторонней лопатки закрепить в зажимах разрывной машины.
3. Нижнюю фиксирующую планку установить в паз нижнего зажима.
4. Рукоятку сцепления поставить в горизонтальное положение.
5. Вставить кусок диаграммной бумаги (длиной 25 – 30 см) в самописец, к бумаге с обеих сторон прикрепить противовесы. Заполнить чернилами перо самописца.
6. Нажатием кнопки "**ВНИЗ**" включить двигатель машины и растянуть образец до достижения определенной нагрузки по шкале нагрузок "А":

Полимер	Нагрузка
ПБМА	3 кг
Резина	1 кг

По достижении заданной нагрузки нажать сначала кнопку "**СТОП**", затем сразу кнопку "**ВВЕРХ**". Когда образец сократится и начнет изгибаться нажать кнопку "**СТОП**".

Записать с одного образца при одной скорости 2 петли гистерезиса, не отрывая пера от бумаги. Освободить образец из зажимов машины.

7. Поставить новый образец полимера. Подвести перо к чистому участку бумаги.
8. Чтобы изменить скорость испытания, открыть защитную решетку в нижней части машины, повернуть вентиль над мотором против часовой стрелки до тех пор, когда можно будет снять шкив с одной пары вращающихся дисков и одеть его на другую пару дисков. Испытания выполнить при любых двух скоростях.

Положение шкива	Скорость испытания, мм/мин
левое	460
среднее	210
правое	115

Закрутить вентиль, вращая его по часовой стрелке. Закрывать защитную решетку.

9. Записать 2 петли гистерезиса при другой скорости работы машины.

10. Снять бумагу с самописца.

Обработка результатов

Для обсчета выбирают по одной петле гистерезиса при каждой скорости испытания. Из начальной точки каждой петли проводят оси

координат: ось Y соответствует прикладываемой нагрузке, ось X – удлинению образца. На оси X на участке OE_1 выбирают на равном расстоянии друг от друга 8 – 10 точек и восстанавливают из них перпендикуляры до пересечения с обеими ветвями петли гистерезиса. Координаты всех точек на кривых (в мм) вносят в таблицу:

Скорость испытания, мм/мин –

X	Y_1	Y_2

По данным таблиц вычисляют площади, соответствующие $A_{\text{раст}}$ и $A_{\text{сокр}}$. Находят ΔA и χ для двух скоростей испытания.

Вычисление площадей

1. Вызовите программу *Scientific calculator*, для чего наберите на экране: `sc` и нажмите клавишу **"Enter"**. Повторный вызов программы осуществляется одновременным нажатием клавиш: **"Ctrl"** и <серый минус>. Выход из программы клавишей **"Esc"**.
2. После появления на экране меню выберите подпрограмму: *Polygone*, для вызова которой нажмите клавишу **"P"**.
3. Введите координаты (x, y) последовательных точек на кривой, обрамляющей фигуру, площадь которой надо вычислить. После ввода каждой точки, когда их число становится больше 3, программа вычисляет площадь многоугольника, образованного ломаной линией, проходящей через уже введенные точки, причем последняя точка автоматически соединяется с первой введенной точкой. Всего точек должно быть не более 15. При наборе чисел целое отделяется от долей

точкой. Вводить числа клавишей "**Enter**". Значение площади прочесть в графе *Area*.

4. Исправление ошибок: последний набранный символ уничтожается клавишей "**←**", все число – клавишей "**J**", вся таблица – одновременным нажатием клавиш "**Ctrl**" и "**C**". Чтобы внести исправления в уже набранные числа, надо подвести курсор на исправляемое число, пользуясь клавишами со стрелками на дополнительной клавиатуре.
5. Выход из подпрограммы *Polygone* с помощью клавиши "**Esc**".

Результаты расчетов вносят в таблицу:

Образец полимера:

Скорость испытания, мм/мин	$A_{\text{раст}}$	$A_{\text{сокр}}$	ΔA	χ

Задание: Объяснить причину появления петли гистерезиса при растяжении и сокращении полимера. Как влияет скорость испытания на величину механических потерь?