

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ



КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Р.С. ДАВЛЕТБАЕВ

Химические основы технологии материалов

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Казань 2023

УДК 543.5

ББК 24.46

Составители: Давлетбаев Р.С.

Химические основы технологии материалов: лабораторный практикум /
Сост.: Давлетбаев Р.С. Казань: Сост.: Давлетбаев Р.С. Казань, КГЭУ. – 67 с.

Лабораторный практикум написан в соответствии с программой курса «Химические основы технологии материалов» и предназначено для студентов, обучающихся по направлению 11.03.04 Электроника и наноэлектроника.

Табл. 14 Ил. 18 Библиогр. 15

СОДЕРЖАНИЕ

Глава 1. Методы исследования поверхностных свойств

Лабораторная работа 1. Определение удельной поверхности, предельного объема адсорбционного пространства и константы скорости адсорбции

Глава 2. Электрохимические методы исследования

Лабораторная работа 2. Расчет электрохимических процессов гальванического элемента

Глава 3. Методы исследования поверхностных свойств

Лабораторная работа 3. Определение поверхностного натяжения методом счета капель

Лабораторная работа 4. Определение влияния природы полимера на его поверхностные свойства

Глава 4. Физико-механические методы исследования

Лабораторная работа 5. Определение сопротивления резин истиранию при скольжении

Лабораторная работа 6. Определение адгезии полимерных покрытий

Лабораторная работа 7. Определение плотности цепей сетки по механическим свойствам полимера. Определение плотности цепей сетки полимеров по данным набухания

Лабораторная работа 8. Определение прочностных свойств резин при растяжении. Определение сопротивления резин раздиру.

Глава 1. Методы исследования поверхностных свойств

Лабораторная работа 1

Определение удельной поверхности, предельного объема адсорбционного пространства и константы скорости адсорбции

Определение удельной площади поверхности активированного угля методом адсорбции.

Цель работы: ознакомление с адсорбной поверхностью твердых тел.

Приборы и материалы: торсионные весы, стеклянный бюкс с адсорбентом – активированным углем марки БАУ (березовый активированный уголь), стаканчик с адсорбентом – ацетоном, секундомер, сушильный шкаф.

Теоретические сведения

Явление поглощения одного вещества поверхностью или объемом другого называется *сорбцией*. Вещество (газ, жидкость или растворенный компонент), частицы которого поглощаются называется – *сорбатом*, а вещество (чаще всего твердое тело), которое поглощает, – *сорбентом*.

Сорбция, происходящая только на поверхности твердого тела, называется *адсорбцией*. Если же поглощаемое вещество диффундирует внутрь твердого тела, как бы растворяется в нем, то такое явление называется *абсорбцией*. Как правило, адсорбция предшествует абсорбции.

Адсорбция связана с особым энергетическим состоянием частиц на поверхности адсорбента по сравнению с энергетическим состоянием частиц, находящихся в объеме. Частицы (молекулы, атомы, ионы) во внутренних слоях испытывают в среднем одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны окружающих частиц.

Частицы же поверхностного слоя обладают свободной поверхностной энергией, которая может быть снижена за счет возникновения адсорбционных взаимодействий с молекулами или ионами адсорбата.

Взаимодействие между частицами адсорбента и адсорбата зависит от их природы. Различают физическую адсорбцию и химическую (хемосорбцию).

При физической адсорбции частицы адсорбента и адсорбата связываются относительно непрочными межмолекулярными силами (силами Ван-дер-Ваальса). В связи с этим физическая адсорбция сопровождается небольшим отрицательным тепловым эффектом и протекает обратимо.

При хемосорбции частицы адсорбента и адсорбата связываются более прочными силами взаимодействия, которое приводит к образованию нового химического соединения на поверхности адсорбента. Хемосорбция сопровождается отрицательным тепловым эффектом, величина которого соответствует тепловому эффекту экзотермической химической реакции. Хемосорбция может распространяться с поверхности адсорбента на его объем, переходя в обычную гетерогенную реакцию.

Удельная поверхность, пористая структура адсорбента

Адсорбционная способность любого адсорбента определяется в первую очередь его удельной поверхностью S_o :

$$S_o = S/m,$$

где S – площадь поверхности адсорбента, m – масса адсорбента.

Адсорбция газов и паров происходит на поверхности любого твердого тела. Однако, удельная поверхность твердых тел обычно невелика и количество поглощенного вещества трудно зафиксировать. Для промышленных целей специально приготавливаются твердые вещества с большими значениями поверхности. Важнейшие промышленные адсорбенты – это активированные угли, цеолиты (молекулярные сита). Значения их удельной поверхности достигает 1000 и даже 15000 м²/г.

Такая развитая удельная поверхность может быть создана за счет системы тончайших пор (микропор), которые заполняются частицами адсорбата за счет чистого адсорбционного процесса. Кроме того, существуют более крупные поры (переходные, мезопоры), в которых при

больших концентрациях адсорбата происходит процесс капиллярной конденсации. Микро- и мезопоры составляют предельный объем адсорбционного пространства W_s :

$$W_s = V_{mi} + V_{me}.$$

Существует так называемые макропоры, их объем V_{ma} . Суммарный объем пор состоит из объемов всех видов пор: $W_{\Sigma} = V_{mi} + V_{me} + V_{ma} = W_s + V_{ma}$

Макропоры не вносят большого вклада в величину адсорбционной активности, т.к. их поверхность относительно невелика. Однако, они являются транспортными артериями для доставки молекул или ионов адсорбата в микро- и переходные поры.

Реальные адсорбены имеют поры самого разного радиуса $(5 - 300000) \cdot 10^{-10}$ м.

Адсорбцию газа на поверхности можно зафиксировать по увеличению массы твердого тела. Адсорбцию измеряют в миллиграммах поглощенного вещества в расчете на грамм адсорбента (мг/г). В адсорбированном состоянии плотность газа резко растет, молекулы на поверхности могут соприкоснуться друг с другом, и плотность вещества становится равной плотности жидкости. Вследствие этого адсорбцию можно измерять в единицах объема поглощенного вещества ($\text{см}^3/\text{г}$). Соотношение между различными способами выражения величины адсорбции можно выразить следующим образом:

$$a \text{ (м моль/г)} = 1/M \cdot a \text{ (мг/г)}, \quad a \text{ (см}^3/\text{г)} = 1/\rho \cdot a \text{ (мг/г)} = V a \text{ (м моль/г)},$$

где M – молярная масса газа (пара),

ρ – плотность сжимаемого пара, $\text{г}/\text{см}^3$,

V – молярный объем жидкости.

Порядок выполнения работы

Измерение изменения массы адсорбента, находящегося в контакте с адсорбатом, во времени. Образец адсорбента БАУ массой около 0,5 г поместить в стеклянный бюкс. Поставить бюкс в сушильный шкаф при температуре $150^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$ на 30 минут. При нагреве образца за счет десорбции удаляются пары веществ, адсорбированные образцом из воздуха (термическая регенерация). После нагрева образца закрыть бюкс крышкой, дать ему слегка остыть, и в горячем состоянии пересыпать сорбент на чашку весов. Внутри защитного кожуха поставить стаканчик с адсорбентом (ацетоном), испарение которого создает в кожухе концентрацию (давление) паров, равную равновесному давлению пара над раствором ($p/p_s = 1$). Пары адсорбента поглощаются адсорбентом, увеличивая его массу. Измерения проводят в течение первых пяти минут каждую минуту, затем, поскольку скорость адсорбции замедляется, постепенно увеличивают интервалы измерениями до 3, 5 и 10 минут. Опыт считают законченным, когда два последних взвешивания с интервалом между ними не менее 10 минут совпадают. Результаты измерений записать в таблицу 1.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции паров ацетона активированным углем марки БАУ.

Интервал времени τ , мин	Масса чашечки с адсорбентом m , мг	Изменение массы адсорбента, Δm , мг	Величина адсорбции a , мг/г	Величина адсорбции a' , моль/г	Кол-во адсорбированных молекул, n	Поверхность, занятая адсорбатом S , $\text{м}^2/\text{г}$	Объем адсорбата W , $\text{см}^3/\text{г}$	$\lg \frac{a_p}{a_p - a}$

Обработка результатов и примеры вычислений

$$a = \frac{\Delta m}{m_a} \cdot 10^3$$

1. Величина адсорбции a (мг/г): $a = \frac{\Delta m}{m_a} \cdot 10^3$, где Δm – масса поглощенного вещества в данный момент времени (изменение массы адсорбента); m_a – исходная масса адсорбента.

2. Величина адсорбции a' (моль/г): $a' = a/M$, где M – молярная масса адсорбата (ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$).

3. Количество адсорбированных молекул: $n = 6,02 \cdot 10^{20} a'$, где $6,02 \cdot 10^{20}$ – количество молекул в 1 ммоль вещества.

4. Площадь поверхности 1 г адсорбента, занятая молекулами адсорбата, $\text{м}^2/\text{г}$: $S = s n = 3$, где s – площадь одной молекулы = $3,00 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{г}$.

Примерно площадь одной молекулы можно найти, исходя из их молярной массы M и плотности ρ сконденсированного пара адсорбата ($\rho_{\text{ацетона}} = 0,78 \text{ г/см}^3$).

Объем одного моля ($\text{см}^3/\text{моль}$):

$$V_{\text{моль}} = M / \rho$$

$$\text{Объем одной молекулы (см}^3\text{): } V_{\text{молекулы}} = \frac{M}{\rho \cdot N_a} = \frac{M}{\rho \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

$$\text{Радиус молекулы r (см): } r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{молекулы}}}{4\pi}}$$

$$\text{Площадь молекулы s (см}^2\text{): } s = \pi r^2 = \pi \sqrt[3]{\left(\frac{3 \cdot V_{\text{молекулы}}}{4\pi}\right)^2}$$

5. Объем поглощенного вещества W ($\text{см}^3/\text{г}$) определяется исходя из представления, что адсорбированное вещество подобно жидкости (сконденсировано на поверхности адсорбента):

$$W = \frac{a}{\rho} \cdot 10^{-3}$$

Постройте графическую зависимость:

$$a = f(\tau),$$

Найдите равновесную величину адсорбции, a_p , отвечающую давлению насыщенного пара ацетона. При достижении равновесной величины адсорбции скорость адсорбции равна нулю. В начальный момент времени при нулевой величине адсорбция максимальна (поверхность адсорбента пуста).

Определите константу скорости адсорбции из уравнения:

$$\frac{da}{d\tau} = k(a_p - a),$$

где k – константа скорости адсорбции,

a – величина адсорбции в произвольный момент времени,

a_p – равновесная величина адсорбции.

Произведя математические преобразования, получим уравнение:

$$\ln \frac{a_p}{a_p - a} = k \cdot \tau$$

Переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$\lg \frac{a_p}{a_p - a} = 2,3 \cdot k \cdot \tau$$

Если экспериментальные данные представить в координатах, то тангенс угла наклона прямой к оси времени $\text{tga} = 2,3 k$, отсюда $k = 2,3 \text{ tga}$. Значение k можно найти и аналитически, подставляя экспериментальные значения a для различных интервалов времени.

Глава 2. Электрохимические методы исследования Лабораторная работа 2

Расчет электрохимических процессов гальванического элемента

Цель работы: изучение принципа действия гальванического элемента и процессов электролиза

Приборы и материалы: цинковые и медные пластинки, рН-метр, стаканы на 50 мл, растворы сульфата цинка, сульфата меди, хлорида калия

Теоретические сведения

Электрохимические процессы – это окислительно-восстановительные процессы, протекающие под действием электрического тока, или вызывающие его.

Количественной характеристикой окислительно-восстановительной способности веществ, находящихся в растворе (или в контакте с ними), служат электродные или окислительно-восстановительные потенциалы.

Если пластинку металла поместить в раствор, содержащий ионы этого же металла (например, медную пластинку погрузить в раствор CuSO_4), то на границе металла с раствором электролита возникает разность потенциалов, которая и называется электродным потенциалом. Абсолютное значение электродных потенциалов определить нельзя, поэтому находят потенциалы электродов по отношению к какому-то электроду сравнения. Обычно определяют электродные потенциалы по отношению к так называемому нормальному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю. Чем больше абсолютное значение положительного потенциала, тем больше окислительная способность иона по отношению к металлу, и наоборот, чем больше абсолютное значение отрицательного потенциала, тем больше восстановительная способность.

Окислительно-восстановительный потенциал пары ион-металл зависит не только от их природы, но и от концентрации (активности) раствора и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln \frac{a_{\text{окисл.}}}{a_{\text{восст.}}},$$

где φ - окислительно-восстановительный потенциал данной пары;

φ^0 – Стандартный электродный потенциал;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль *К);

T – абсолютная температура, К;

F - число Фарадея, $F = 96500$ Кл

n - число молей электронов, принимаемых при превращении окисленной формы в восстановленную;

$a_{\text{окисл.}}$ и $a_{\text{восст.}}$ – активность окисленной и восстановленной формы.

Активность является эффективной концентрацией и связана с ней уравнением

$$a = \gamma * C$$

Для разбавленных растворов $\gamma = 1$ и $a = C$.

Подставляя в уравнение Нернста значения констант и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем при $T = 298$ К:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} * \lg \frac{a_{\text{окисл.}}}{a_{\text{восст.}}}$$

Если электродный потенциал возникает в результате равновесия между металлом и ионами этого металла в растворе $\text{Me} = \text{Me} + n\text{e}$, то значение его определяется уравнением:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} * \lg C,$$

где n - заряд катиона;

C -молярная концентрация ионов металла в растворе.

Зная электродные потенциалы, можно определить электродвижущую силу (э.д.с.) гальванического элемента. Гальваническим элементом называют устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую (гальванические элементы называют также химическими источниками тока).

Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов, каждый из которых представляет собой металлический электрод, погруженный в раствор соли того же металла. Полуэлементы соединяются в электрическую цепь с помощью трубки, заполненной токопроводящим раствором (так называемого электролитического или солевого мостика). На рис.14 приведена схема медно-цинкового гальванического элемента $Zn | ZnSO_4 || CuSO_4 | Cu$ (знак $||$ в схематической записи гальванического элемента символизирует солевой мостик, а одиночные вертикальные линии символизируют границу металл-раствор).

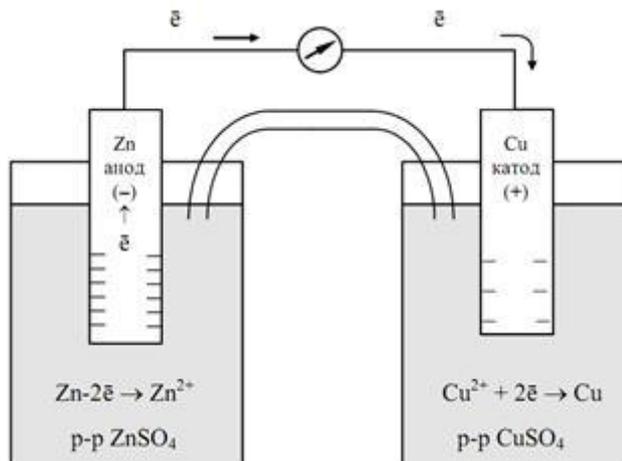
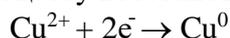


Рисунок 14. Гальванический элемент медно-цинковый: 1-стаканчики; 2-подставка; 3- электролитный мостик; 4- рН-метр (иономер); 5-цинковый электрод; 6-медный электрод

Реакция, протекающая на левом электроде, соответствует процессу окисления

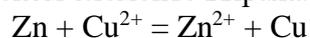


А реакция на правом электроде – процессу восстановления.



Электрод, на котором происходит окисление, является анодом; электрод, на котором происходит восстановление, является катодом.

Суммарная реакция в гальваническом элементе выражается уравнением:



Э.д.с. гальванического элемента представляет собой разность электродных потенциалов окислителя и восстановителя, т.е. равна разности электродных потенциалов катода и анода. По значениям стандартных электродных потенциалов можно рассчитать стандартную э.д.с. элемента:

$$E^0 = \varphi^{\circ}_{\text{катод}} - \varphi^{\circ}_{\text{анод}} = \varphi^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = 0,34 - (-0,76) = +1,1(\text{В})$$

Гальванический элемент может быть составлен не только из электродов, изготовленных из разных металлов и погруженных в растворы, содержащие одноименные с ними ионы, но и из одинаковых электродов, погруженных в растворы одного и того же электролита с различной концентрацией ионов. Такой гальванический элемент называется концентрационным. Э.д.с. концентрационного элемента также равна разности электродных потенциалов, составляющих его электродов.

Применительно к концентрационному гальваническому элементу значение n и φ° в уравнении Нернста для обоих электродов одинаковы. Следовательно, э.д.с. такого элемента может быть определена по формуле:

$$E = \frac{0,059}{n} * \lg \frac{C_1}{C_2}, (C_1 > C_2)$$

Металлы, применяемые в технике, почти всегда имеют примеси других металлов. При соприкосновении с раствором электролита система из двух металлов образует ряд непрерывно действующих гальванических микроэлементов. Работа этих элементов приводит к электрохимической коррозии – процессу разрушения металла в среде электролита, сопровождающемуся возникновением внутри системы электрического тока. Более активный металл посылает в раствор свои ионы, т.е. растворяется (анодное окисление). Менее активный металл выполняет роль катода, на нём идёт процесс восстановления.

Порядок выполнения работы

Два стаканчика на 50 мл (рис. 14) заполнить на 2/3 растворами. Один – 0,5 М раствором сульфата цинка, другой – 0,5 М раствором сульфата меди. Стаканчики поместить на подставку 2. Соединить стаканчики электролитным мостиком 3, предварительно заполненным насыщенным раствором хлорида калия. В раствор сульфата цинка опустить цинковую пластинку, а в раствор сульфата меди – медную. Соединить электрическим проводом опущенные пластинки с рН-метром (4), работающего в режиме милливольтметра и через 5 минут после замыкания цепи измерить э.д.с. гальванического элемента. Подсчитать теоретическую величину э.д.с. элемента (величины стандартных потенциалов взять из справочника) и сравнить с измеренным значением.

Разность между фактическим значением э.д.с. элемента E и теоретическим E' связана с поляризацией электродов, зависящей от материала электродов, состояния его поверхности, температуры, плотности тока и называется перенапряжением $\Delta E = E - E'$.

Определить величину перенапряжения. Результаты опыта представить в следующем виде:

- Электрохимическая схема гальванической цепи.
- Уравнение процесса окисления на аноде.
- Уравнение процесса восстановления на катоде.
- Теоретическая величина э.д.с., мВ.
- Э.д.с. работающего элемента, мВ.
- Величина перенапряжения, мВ.
- Суммарное уравнение реакции окисления-восстановления, протекающей в гальваническом элементе.

Глава 3. Методы исследования поверхностных свойств Лабораторная работа 3

Определение удельной поверхности, предельного объема адсорбционного пространства и константы скорости адсорбции

Определение удельной площади поверхности активированного угля методом адсорбции.

Цель работы: ознакомление с адсорбной поверхностью твердых тел.

Приборы и материалы: торсионные весы, стеклянный бюкс с адсорбентом – активированным углем марки БАУ (березовый активированный уголь), стаканчик с адсорбатом – ацетоном, секундомер, сушильный шкаф.

Теоретические сведения

Явление поглощения одного вещества поверхностью или объемом другого называется *сорбцией*. Вещество (газ, жидкость или растворенный компонент), частицы которого поглощаются называется – *сорбатом*, а вещество (чаще всего твердое тело), которое поглощает, – *сорбентом*.

Сорбция, происходящая только на поверхности твердого тела, называется *адсорбцией*. Если же поглощаемое вещество диффундирует внутрь твердого тела, как бы растворяется в нем, то такое явление называется *абсорбцией*. Как правило, адсорбция предшествует абсорбции.

Адсорбция связана с особым энергетическим состоянием частиц на поверхности адсорбента по сравнению с энергетическим состоянием частиц, находящихся в объеме. Частицы (молекулы, атомы, ионы) во внутренних слоях испытывают в среднем одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны окружающих частиц.

Частицы же поверхностного слоя обладают свободной поверхностной энергией, которая может быть снижена за счет возникновения адсорбционных взаимодействий с молекулами или ионами адсорбата.

Взаимодействие между частицами адсорбента и адсорбата зависит от их природы. Различают физическую адсорбцию и химическую (хемосорбцию).

При физической адсорбции частицы адсорбента и адсорбата связываются относительно непрочными межмолекулярными силами (силами Ван-дер-Ваальса). В связи с этим физическая адсорбция сопровождается небольшим отрицательным тепловым эффектом и протекает обратимо.

При хемосорбции частицы адсорбента и адсорбата связываются более прочными силами взаимодействия, которое приводит к образованию нового химического соединения на поверхности адсорбента. Хемосорбция сопровождается отрицательным тепловым эффектом, величина которого соответствует тепловому эффекту экзотермической химической реакции. Хемосорбция может распространяться с поверхности адсорбента на его объем, переходя в обычную гетерогенную реакцию.

Удельная поверхность, пористая структура адсорбента

Адсорбционная способность любого адсорбента определяется в первую очередь его удельной поверхностью S_o :

$$S_o = S/m,$$

где S – площадь поверхности адсорбента, m – масса адсорбента.

Адсорбция газов и паров происходит на поверхности любого твердого тела. Однако, удельная поверхность твердых тел обычно невелика и количество поглощенного вещества трудно зафиксировать. Для промышленных целей специально приготавливаются твердые вещества с большими значениями поверхности. Важнейшие промышленные адсорбенты – это активированные угли, цеолиты (молекулярные сита). Значения их удельной поверхности достигают 1000 и даже 15000 м²/г.

Такая развитая удельная поверхность может быть создана за счет системы тончайших пор (микропор), которые заполняются частицами адсорбата за счет чистого адсорбционного процесса. Кроме того, существуют более крупные поры (переходные, мезопоры), в которых при больших концентрациях адсорбата происходит процесс капиллярной конденсации. Микро- и мезопоры составляют предельный объем адсорбционного пространства W_s :

$$W_s = V_{mi} + V_{me}.$$

Существуют так называемые макропоры, их объем V_{ma} . Суммарный объем пор состоит из объемов всех видов пор: $W_{\Sigma} = V_{mi} + V_{me} + V_{ma} = W_s + V_{ma}$

Макропоры не вносят большого вклада в величину адсорбционной активности, т.к. их поверхность относительно невелика. Однако, они являются транспортными артериями для доставки молекул или ионов адсорбата в микро- и переходные поры.

Реальные адсорбенты имеют поры самого разного радиуса (5 - 300000) · 10⁻¹⁰ м.

Адсорбцию газа на поверхности можно зафиксировать по увеличению массы твердого тела. Адсорбцию измеряют в миллиграммах поглощенного вещества в расчете на грамм адсорбента (мг/г). В адсорбированном состоянии плотность газа резко растет, молекулы на поверхности могут соприкоснуться друг с другом, и плотность вещества становится равной плотности жидкости. Вследствие этого адсорбцию можно измерять в единицах объема поглощенного вещества (см³/г). Соотношение между различными способами выражения величины адсорбции можно выразить следующим образом:

$$a \text{ (м моль/г)} = 1/M \cdot a \text{ (мг/г)}, \quad a \text{ (см}^3\text{/г)} = 1/\rho \cdot a \text{ (мг/г)} = V a \text{ (м моль/г)},$$

где M – молярная масса газа (пара),

ρ – плотность сжимаемого пара, г/см³,

V – молярный объем жидкости.

Порядок выполнения работы

Измерение изменения массы адсорбента, находящегося в контакте с адсорбатом, во времени. Образец адсорбента БАУ массой около 0,5 г поместить в стеклянный бюкс. Поставить бюкс в сушильный шкаф при температуре 150°-200°С на 30 минут. При нагреве образца за счет десорбции удаляются пары веществ, адсорбированные образцом из воздуха (термическая регенерация). После нагрева образца закрыть бюкс крышкой, дать ему слегка остыть, и в горячем состоянии пересыпать сорбент на чашку весов. Внутри защитного кожуха поставить стаканчик с адсорбентом (ацетоном), испарение которого создает в кожухе концентрацию (давление) паров, равную равновесному давлению пара над раствором ($p/p_s = 1$). Пары адсорбента поглощаются адсорбентом, увеличивая его массу. Измерения проводят в течение первых пяти минут каждую минуту, затем, поскольку скорость адсорбции замедляется, постепенно увеличивают интервалы измерениями до 3, 5 и 10 минут. Опыт считают законченным, когда два последних взвешивания с интервалом между ними не менее 10 минут совпадают. Результаты измерений записать в таблицу 1.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные данные по адсорбции паров ацетона активированным углем марки БАУ.

Интервал времени τ , мин	Масса чашечки с адсорбентом m , мг	Изменение массы адсорбента, Δm , мг	Величина адсорбции a , мг/г	Величина адсорбции a' , моль/г	Кол-во адсорбированных молекул, n	Поверхность, занятая адсорбатом S , м ² /г	Объем адсорбата W , см ³ /г	$\lg \frac{a_p}{a_p - a}$

Обработка результатов и примеры вычислений

$$a = \frac{\Delta m}{m_a} \cdot 10^3$$

1. Величина адсорбции a (мг/г): $a = \frac{\Delta m}{m_a} \cdot 10^3$, где Δm – масса поглощенного вещества в данный момент времени (изменение массы адсорбента); m_a – исходная масса адсорбента.

2. Величина адсорбции a' (моль/г): $a' = a/M$, где M – молярная масса адсорбата (ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$).

3. Количество адсорбированных молекул: $n = 6,02 \cdot 10^{20} a'$, где $6,02 \cdot 10^{20}$ – количество молекул в 1 ммоль вещества.

4. Площадь поверхности 1 г адсорбента, занятая молекулами адсорбата, м²/г: $S = s n = 3$, где s – площадь одной молекулы = $3,00 \cdot 10^{-19}$ м²/г.

Примерно площадь одной молекулы можно найти, исходя из их молярной массы M и плотности ρ сконденсированного пара адсорбата ($\rho_{\text{ацетона}} = 0,78$ г/см³).

Объем одного моля (см³/моль):

$$V_{\text{моль}} = M / \rho$$

$$\text{Объем одной молекулы (см}^3\text{): } V_{\text{молекулы}} = \frac{M}{\rho \cdot N_a} = \frac{M}{\rho \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

$$\text{Радиус молекулы } r \text{ (см): } r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{\text{молекулы}}}{4\pi}}$$

Площадь молекулы s (см^2):
$$s = \pi r^2 = \pi \sqrt[3]{\left(\frac{3 \cdot V_{\text{молекулы}}}{4\pi}\right)^2}$$

5. Объем поглощенного вещества W ($\text{см}^3/\text{г}$) определяется исходя из представления, что адсорбированное вещество подобно жидкости (сконденсировано на поверхности адсорбента):

$$W = \frac{a}{\rho} \cdot 10^{-3}$$

Постройте графическую зависимость:

$$a = f(\tau),$$

Найдите равновесную величину адсорбции, a_p , отвечающую давлению насыщенного пара ацетона. При достижении равновесной величины адсорбции скорость адсорбции равна нулю. В начальный момент времени при нулевой величине адсорбция максимальна (поверхность адсорбента пуста).

Определите константу скорости адсорбции из уравнения:

$$\frac{da}{d\tau} = k(a_p - a),$$

где k – константа скорости адсорбции,

a – величина адсорбции в произвольный момент времени,

a_p – равновесная величина адсорбции.

Произведя математические преобразования, получим уравнение:

$$\ln \frac{a_p}{a_p - a} = k \cdot \tau$$

Переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$\lg \frac{a_p}{a_p - a} = 2,3 \cdot k \cdot \tau$$

Если экспериментальные данные представить в координатах, то тангенс угла наклона прямой к оси времени $tga=2,3 k$, отсюда $k = 2,3 tga$. Значение k можно найти и аналитически, подставляя экспериментальные значения a для различных интервалов времени.

Лабораторная работа 4

Определение поверхностного натяжения методом счета капель

Метод счета капель считается самым простым способом измерения поверхностного натяжения с технической точки зрения. В основе расчетов лежит закон, согласно которому вес капли, отрывающейся от пипетки, пропорционален поверхностному натяжению жидкости (σ) и радиусу пипетки (R), т.е.

$$m = 2\pi R \sigma / g,$$

где g – ускорение свободного падения;

m – масса капли исследуемой жидкости.

Процесс измерений прост и состоит из двух этапов. На первом этапе определяется радиус пипетки (сталагмометра). Величина радиуса вычисляется по результатам измерения веса капли какой-либо стандартной жидкости, например, дистиллированной воды. Для измерения радиуса не используются какие-либо дополнительные измерительные инструменты, такие как микрометр, поскольку величина радиуса в формуле лишь приблизительно отражает действительные размеры используемой пипетки. (Причины такого положения дел будут пояснены далее.)

Второй этап состоит в том, что из пипетки выдавливаются несколько капель исследуемой жидкости в посуду для взвешивания. Первая капля не должна попасть в число взвешиваемых. Далее взвешиванием на весах определяется общий вес капель.

Важным является процесс формирования отдельной капли. Формировать каплю быстро недопустимо, так как результат последующего измерения будет недостоверен из-за того, что сила инерции поступающей жидкости оторвет каплю раньше времени. Медленно же формировать каплю не рационально. Обычно поступают следующим образом: каплю формируют быстро, но на последней стадии формирования (до ее отрыва от пипетки) замедляют процесс. Капля должна оторваться при очень медленном поступлении жидкости.

Систематическая ошибка от использования для расчетов формулы достигает в лучшем случае 2-3%, если для калибровки (определения радиуса) применялась дистиллированная вода, а поверхностное натяжение исследуемой пробы равно 20 дин/см. Это связано с тем, что вышеупомянутая формула не совсем верно отражает существующее положение дел. Лонштейн, а затем Гаркинс и Браунс еще в начале века показали, что лучшими показателями обладает формула:

$$m = F2\pi R\sigma /g,$$

где F - поправка, зависящая от отношения V/R^3 ;

V - объем капли.

Использование этой формулы для расчетов позволяет определять поверхностное натяжение с точностью 0,1-0,2%.

В таблице 1 показаны значения поправок F для различных V/R^3 . Из таблицы следует, что в действительности образуется капля меньшего размера, чем это предсказывает первая формула. Таким образом, расчеты радиуса по раствору с известным поверхностным натяжением дают значение на 40% меньше действительного размера пипетки.

Таблица 1. Значения поправок F для различных V/R^3

V/R^3	F	V/R^3	F	V/R^3	F
58,1	0,215	2,3414	0,2635	0,816	0,255
24,6	0,2256	2,0929	0,26452	0,771	0,2534
17,7	0,2305	1,8839	0,26522	0,729	0,2517
13,28	0,23522	1,7062	0,26562	0,692	0,2499
10,29	0,23976	1,5545	0,26566	0,658	0,2482
8,19	0,24398	1,4235	0,26544	0,626	0,2664
6,662	0,24786	1,3096	0,26495	0,597	0,2445
5,522	0,25135	1,2109	0,26407	0,57	0,243
4,653	0,25419	1,124	0,2632	0,541	0,243
3,975	0,25661	1,048	0,261	0,512	0,2441
3,433	0,25874	0,98	0,2602	0,483	0,246
2,995	0,26065	0,912	0,2585	0,455	0,2491
2,637	0,26224	0,865	0,257	0,428	0,2526

Расчеты по второй формуле также предполагают 2 этапа исследований. На первом этапе определяется радиус пипетки по стандартному раствору, а на втором – измерение поверхностного натяжения исследуемой пробы. Расчеты по определению радиуса пипетки усложняется поправкой F , которая зависит от V/R^3 . Трудность состоит в том, что во второй формуле радиус фигурирует в 2-х местах. Вычислять его аналитическим путем довольно сложно. В связи с этим лучше знать действительные геометрические размеры пипетки, предварительно измеренные микрометром. Измеренный радиус следует использовать только для вычисления поправки F . Таким образом, радиус по второй формуле вычисляется довольно просто:

$$R = mg/2\pi \sigma_{cm}F,$$

где σ_{ct} - поверхностное натяжение стандартного раствора.

При вычислениях поверхностного натяжения исследуемого раствора применяется тот же принцип: радиус, измеренный микрометром, применяется только для вычисления поправки.

Лабораторная работа 5

Определение влияния природы полимера на его поверхностные свойства

Цель работы: определение поверхностного натяжения твердых тел методом растекающейся капли.

Приборы и материалы: установки для измерения краевых углов смачивания, полимерная пластина, растворы вазелина и спирта.

Теоретические сведения

Если жидкость контактирует с твёрдым телом, то существуют две возможности:

1) молекулы жидкости притягиваются друг к другу сильнее, чем к молекулам твёрдого тела. В результате силы притяжения между молекулами жидкости собирают её в капельку. Так ведёт себя ртуть на стекле, вода на парафине или «жирной» поверхности. В этом случае говорят, что жидкость не смачивает поверхность;

2) молекулы жидкости притягиваются друг к другу слабее, чем к молекулам твёрдого тела. В результате жидкость стремится прижаться к поверхности, расплывается по ней. Так ведёт себя ртуть на цинковой пластине, вода на чистом стекле или дереве. В этом случае говорят, что жидкость смачивает поверхность

Несмачивание – физическое явление отсутствия смачивания жидкостью поверхности материала.

Смачивание – физическое взаимодействие жидкости с поверхностью твёрдого тела или другой жидкости.

Смачивание бывает двух видов:

1. Иммерсионное (вся поверхность твёрдого тела контактирует с жидкостью);
2. Контактное (состоит из 3х фаз – твердая, жидкая, газообразная).

Степень смачивания характеризуется углом смачивания. Угол смачивания (или краевой угол смачивания) – это угол, образованный касательными плоскостями к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость, а вершина угла лежит на линии раздела трёх фаз. Измеряется методом лежащей капли. Мерой смачивания служит краевой угол θ – это угол между плоскостью, касательной к поверхности жидкости, и стенкой (плоскостью поверхности твердого тела). Внутри краевого угла всегда находится жидкость. Для смачивающей жидкости θ – острый, для несмачивающей θ – тупой. При полном смачивании $\theta = 0$, при полном несмачивании $\theta = 180^\circ$.

Опыты, подтверждающие существование явлений смачивания и несмачивания.

Метод растекающейся капли

Краевой угол смачивания (θ) является характеристикой гидрофильности (гидрофобности) поверхности мембран. Он определяется как угол между касательной АВ (рис. 1), проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела АА, при этом всегда отсчитывается от касательной в сторону жидкой фазы. Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз: твердой фазы (мембраны), жидкости (дистиллированная вода) и газа (воздух)

Граничный контур (периметр основания капли) называется линией трехфазного контакта (ЛТК). Этот термин подчеркивает, что в смачивании участвуют три фазы: 1) твердое тело, 2) смачивающая жидкость, 3) фаза-«предшественник», которая находилась в контакте с твердой поверхностью до подвода жидкости.

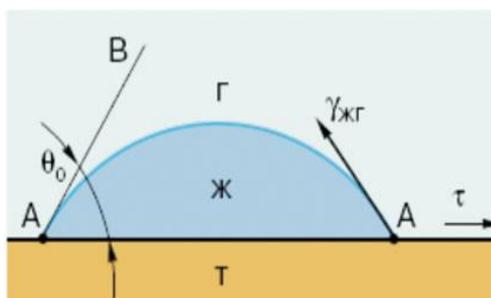


Рисунок 1. Метод растекающейся капли: краевой угол смачивания (θ) капли жидкости (ж) на твердой поверхности (т); третья фаза – газ (г).

В соответствии с теорией Юнга-Лапласа, краевой угол определяется конкуренцией двух сил, действующих на ЛТК. Одна сила – это притяжение молекул жидкости к ближайшим молекулам жидкости на поверхности капли. В расчете на единицу длины ЛТК это сила поверхностного натяжения жидкости (в мН/м).

Другая сила создается притяжением тех же молекул ЛТК к ближайшим молекулам на поверхности твердое тело – газ. Эта сила направлена вдоль поверхности твердого тела во внешнюю сторону от ЛТК. Юнг назвал ее силой адгезии (в мН/м) (adhesion - прилипание). Равновесный краевой угол θ находят из условия механического равновесия на ЛТК по основным размерам капель жидкости, наносимых на твердые поверхности: высоте h и диаметру основания капли d . Значения $\cos \theta$ рассчитывают по формуле θ_0 :

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}$$

Таким образом, для определения краевого угла смачивания необходимо измерить высоту капли, h , и диаметр ее основания d . Параметры капли h и d измеряют с помощью установки (рис 2) основными узлами которой являются катетометр, измерительная ячейка и осветительное устройство, обеспечивающее контрастное изображение капли и исследуемой поверхности.

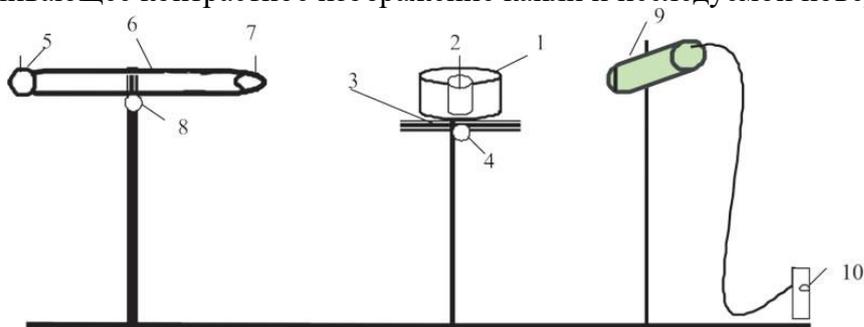


Рисунок 2. Схема установки для измерения краевых углов смачивания 1 – крышка измерительной ячейки; 2 – измерительная ячейка; 3 – столик-держатель; 4,8 – регулировочные винты; 5 – окуляр-микрометр; 6 – зрительная труба; 7 – объектив; 9 – осветитель; 10 – рукоятка для регулирования напряжения

Порядок выполнения работы

Измерения проводят следующим образом. Измерительную ячейку 2 устанавливают на столик-держатель 3. На подставку в измерительной ячейке 2 помещают исследуемую поверхность и включают лампу осветителя 9. Лампу следует включать только на время измерения. Отворачивают винт 8 и устанавливают зрительную трубу таким образом, чтобы объектив 7 находился примерно на уровне исследуемой мембраны. Закрепляют зрительную трубу с помощью винта 8. После этого, перемещая фокусирующим винтом 4 препаратодителя вперед и назад держатель 3, а также перемещая его вправо и влево винтом 4, добиваются резкого изображения профиля пластинки в окуляр-микрометре 5. Затем в кювету наливают 20 мл исследуемой жидкости, так, чтобы уровень жидкости равнялся половине

высоты подставки в измерительной ячейке 2. С помощью микрошприца осторожно наносят каплю этой жидкости (1 мм^3) на поверхность мембраны у самого ее края, обращенного в сторону объектива, и кювету закрывают крышкой 1. С помощью винта 4 окончательно регулируют положения держателя для получения наиболее резкого изображения контуров капли и пластинки. При этом нужно учесть, что контрастность изображения зависит также и от степени освещенности ячейки.

Параметры h и d определяют с помощью окуляр-микрометра 5. В фокальной плоскости окуляра винтового окуляр-микрометра установлена подвижная шкала, разделенная на 10 делений, с перекрестием. Путем вращения барабана микрометрического винта шкалу можно вращать на 360 градусов.

С помощью винта 4 добиваются такого положения капли, чтобы она вся располагалась в поле зрения окуляра между делениями 0 и 10. Отметим, что изображение капли на мембране получается перевернутым. Для измерения диаметра основания капли вращением окуляр-микрометра 5 перемещают его перекрестие по вертикали и совмещают перекрестие с изображением пластинки (с границей раздела капля – поверхность пластинки). Отмечают границы левого и правого угла капли в единицах деления шкалы, n_1 и n_2 , а затем по разнице $n_2 - n_1$ вычисляют параметр d . Аналогично определяют высоту капли, предварительно повернув шкалу на 90 градусов.

Согласно стандартной методике разработанной для полимерных объектов, при исследовании смачивания поверхностей водой измерения краевых углов можно начинать через интервал от 20 до 25 мин после нанесения капли. Вместо дистиллированной воды используют 0.02 М раствор NaCl. Объем капли раствора составляет 1 мм^3 .

При измерениях краевого угла большое значение имеет чистота пластинок, шприцов, посуды, так как случайные загрязнения могут сильно изменить величины краевого угла. Поэтому пластинки необходимо тщательно обезжиривать и брать только пинцетом за ребро или угол пластинки. Шприц при смене раствора надо каждый раз тщательно промывать.

По результатам проведенных измерений построить график зависимости краевого угла смачивания воды для полимера в зависимости от содержания 1) вазилина 2) спирта.

Глава 4. Полимерные материалы

Полимеры – это высокомолекулярные химические соединения, состоящие из многочисленных элементарных звеньев (мономеров), представляющих собой одинаковую группу атомов и связанных между собой химическими связями.

Полимеры бывают неорганические и органические, аморфные и кристаллические, все они состоят из мономерных звеньев, соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями. Полимер – это высокомолекулярное соединение: количество мономерных звеньев в полимере (степень полимеризации) должно быть достаточно велико (в ином случае соединение будет называться олигомером). Во многих случаях количество звеньев может считаться достаточным, чтобы отнести молекулу к полимерам, если при добавлении очередного мономерного звена молекулярные свойства не изменяются. Как правило, полимеры – вещества с молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

Если связь между макромолекулами осуществляется с помощью слабых сил Ван-Дер-Ваальса, они называются термопласты, если с помощью химических связей – реактопласты. К линейным полимерам относится, например, целлюлоза, к разветвлённым, например, амилопектин, есть полимеры со сложными пространственными трёхмерными структурами.

В строении полимера можно выделить мономерное звено – повторяющийся структурный фрагмент, включающий несколько атомов, что определяет их большую гибкость. Отдельные атомы в мономере соединены между собой довольно прочными ковалентными химическими связями. Между макромолекулами полимеров действуют значительно более слабые физические связи. Молекулярная масса их составляет от 5000 до 1000000. При таких больших размерах макромолекул свойства веществ определяются не только химическим составом этих молекул, но и их взаимным расположением и строением. Полимеры состоят из большого числа

повторяющихся группировок (звеньев) одинакового строения, например поливинилхлорид ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)_n, каучук натуральный и др. Высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат несколько типов повторяющихся группировок, называют сополимерами или гетерополимерами.

Полимер образуется из мономеров в результате реакций полимеризации или поликонденсации. К полимерам относятся многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, каучук и другие органические вещества. В большинстве случаев понятие относят к органическим соединениям, однако существует и множество неорганических полимеров. Большое число полимеров получают синтетическим путём на основе простейших соединений элементов природного происхождения путём реакций полимеризации, поликонденсации и химических превращений. Названия полимеров образуются из названия мономера с приставкой поли-: полиэтилен, полипропилен, поливинилацетат и т.п.

Особые механические свойства полимерных материалов

- Эластичность – способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);
- малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);
- способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и плёнок).

Особенности растворов полимеров:

- высокая вязкость раствора при малой концентрации полимера;
- растворение полимера происходит через стадию набухания.

Особые химические свойства:

- способность резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т.п.).

Особые свойства полимеров объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что макромолекулы имеют цепное строение и обладают гибкостью.

Классификация полимерных материалов:

Полимеры разделяют на:

- полимеры (полимерного строения);
- олигомеры (неполимерного строения).

Вещества полимерного строения (полимеры) – состоят из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более составных звеньев и обладают такими свойствами, что они остаются практически неизменными при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

Вещества неполимерного строения (олигомеры) также включают определенное число (не более 100) повторяющихся составных звеньев, но любое изменение их числа приводит к изменению свойств.

Классифицируются полимеры:

1. По типу составных звеньев на: неорганические, органические и элементоорганические.

Неорганические полимеры: самые распространенные – природные силикаты и алюмосиликаты, составляющие основу земной коры:

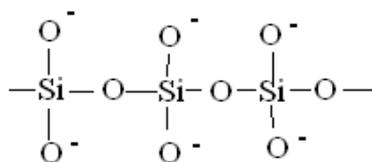


Рисунок 1. Полимерные кремнекислородные цепочки в составе силикатов

Органические полимеры – основа большинства пластических масс.

Полиэтилен ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) – один из наиболее распространенных промышленных полимеров. Обладает высокой химической стойкостью, водо- и газонепроницаемостью. Используется как электроизолятор, а также для производства упаковочных пленок, шлангов и т.п.

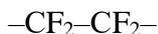
Недостатки: низкая прочность и устойчивость к свету, растворителям (бензин).

Элементоорганические полимеры - содержат в составных звеньях макромолекул наряду с углеводородными группами неорганические фрагменты.

Различают элементоорганические полимеры:

- с основными цепями, содержащими атомы других элементов, обрамленными органическими группами;
- с основными цепями, содержащими чередующиеся атомы углерода и других элементов;
- с углеродными основными цепями, обрамленными элементоорганическими группами.

Пример последнего типа элементоорганических полимеров: фторопласт:



2. По происхождению:

- природные (натуральный каучук, белки);
- модифицированные (измененные природные, например, резина);
- синтетические (полученные из низкомолекулярных веществ путем синтеза, например, полиэтилен)

3. По строению макромолекул:

- линейные;
- разветвленные;
- лестничные;
- трехмерные сшитые

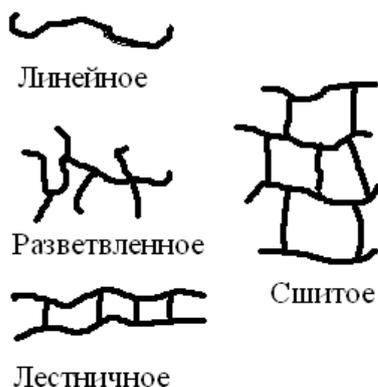


Рисунок 2. Строение макромолекул полимеров.

4. По отношению к нагреванию:

- термопластичные;
- терморезистивные.

Термопластичные полимеры – линейные полимеры (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол) способны обратимо размягчаться при нагреве и отверждаться при охлаждении, сохраняя основные свойства.

Переход в пластичное состояние связан с тем, что межмолекулярные и водородные связи между цепями полимеров разрываются при умеренном повышении температуры.

Терморезистивные полимеры – пространственные полимеры с жестким каркасом, которые будучи отверждены, не переходят при нагреве в пластичное состояние. При

повышении температуры они претерпевают деструкцию (химическое разложение) и загораются (карбамидные полимеры, фенолформальдегидные и эпоксидные смолы).

Ковалентные связи между цепями этих полимеров имеют прочность того же порядка, что и прочность связей внутри цепи. Поэтому повышение температуры приводит к разрыву связей не только между цепями, но и внутри цепей, то есть к необратимой деструкции термореактивных полимеров.

Физико-механические методы исследования]

Для установления химического состава полимеров используются обычные приемы элементного анализа. Одним из методов, наиболее часто применяемых при исследовании полимеров, является деструкция, или расщепление макромолекул на низкомолекулярные вещества, строение которых доказывается обычными способами, – сложная проблема установления структуры высокомолекулярных вещества разбивается на ряд более простых задач, каждая из которых решается отдельно. Зная строение и свойства полученных «осколков» макромолекулы, можно сделать выводы о строении исходного вещества.

В зависимости от природы полимеров и его стойкости к различным воздействиям применяются гидролитический, термический, окислительный и другие методы деструкции.

Наиболее широкое распространение получили методы молекулярной спектроскопии (инфракрасная спектроскопия и метод спектров комбинационного рассеяния), электронного парамагнитного резонанса и ядерно-магнитного резонанса, которые играют в настоящее время главную роль при изучении строения полимеров; большое значение имеют также электронография, рентгенография и электронная микроскопия.

Перечисленные методы дают сведения не только о строении макромолекулы (взаимное расположение и конформация цепей, упорядоченность их укладки, кристалличность), но и о характере теплового движения частиц (подвижность макромолекул и их фрагментов, процессы диффузии), о механизме синтеза полимеров и их химических превращениях, о процессах, протекающих вблизи фазовых границ, о природе взаимодействия макромолекул с растворителями и т. д.

Цепное строение макромолекулы вытекает непосредственно из самих методов получения их при помощи реакций полимеризации и поликонденсации. Только цепным строением может быть объяснена такая важная физико-химическая особенность высокомолекулярных веществ, как резкое различие их свойств в продольном (вдоль цепи) и поперечном направлении после ориентации (молекулы располагаются вдоль линии растяжки).

Выяснением строения основной цепи далеко не исчерпывается вопрос определения структуры макромолекулы. Необходимо еще установить природу и количество функциональных групп, их взаимное расположение в пространстве, наличие «аномальных» звеньев и некоторых других деталей строения, оказывающих существенное влияние на свойства высокомолекулярных веществ.

Функциональные группы определяют классическими методами органической химии. Важным вопросом является установление взаимного расположения функциональных групп, от которых зависят гибкость макромолекул и способность их к кристаллизации. В некоторых случаях такие сведения могут быть получены при исследовании продуктов деструкции, однако чаще всего эта задача решается изучением отношения самой макромолекулы к специальным реактивам или при помощи спектральных методов.

Набухание полимеров

Набухание полимеров – увеличение объема (массы) полимерного тела в результате поглощения жидкости или ее пара при сохранении им свойства нетекучести (т.е. форма образца обычно не изменяется). Характеризуется степенью набухания – отношением объема (массы) набухшего полимера к его исходному объему (массе); степень набухания увеличивается во времени, постепенно приближаясь к равновесному значению. Поглощение жидкости полимером ограничивается или конечным содержанием аморфной фазы в частично закристаллизованном полимере, или наличием поперечных химических связей между

макромолекулами (сшивками) в сетчатых полимерах. В первом случае степень набухания, как правило, невелика даже при относительно большом содержании аморфной фазы (набухание до 2-3-кратного объема), во втором – при малом числе поперечных химических связей полимер может поглощать очень большое количество жидкости, иногда значительно (в десятки раз) превосходящее массу самого полимера. Предел набухания обусловлен при этом изменением энтропии из-за нарушения равновесной конформации отрезков цепи между узлами сетки при изменении объема полимера во время набухания.

Кинетика набухания определяется сродством жидкости к полимеру и скоростью диффузионных процессов. В пористых полимерах набухание ускоряется в результате капиллярного проникновения в них жидкости. В полимерах, сохраняющих внутренние напряжения, наблюдается временное превышение степени набухания над ее равновесным значением. Набухание в жидкостях, неограниченно совместимых с полимером, приводит к его полному растворению и переходу в вязкотекучее состояние.

Испытания резин при статическом нагружении

Различает прочностные и упруго-релаксационные свойства резин при статическом нагружении. Показатели прочностных свойств характеризуют способность материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений. Обычно определяют прочность при растяжении и сопротивление раздиру (сопротивление разрастанию трещин).

Показатели прочностных свойств при растяжении чаще всего используют в качестве критерия для сравнительной оценки различных резин и контроля их качества. На первый взгляд такой подход ошибочен, так как резиновые изделия в условиях эксплуатации не подвержены столь высоким деформациям, которые реализуются в процессе испытания прочности при растяжении. Однако в действительности срок службы многих резиновых изделий пропорционален прочности при растяжении и сопротивлению раздиру резин. Например, износостойкость резиновой обкладки конвейерных лент общего назначения, деформация, которой ограничена армирующим материалом, пропорциональна прочности резины при растяжении. Долговечность большинства резиновых силовых и противоударных изделий, патрубков и амортизаторов возрастает при повышении прочности резин. Снижение сопротивления раздиру приводит к разрушению уплотнений из-за выдавливания резины в зазоре между сопрягаемыми поверхностями. По-видимому, показатель прочности при растяжении отражает такие особенности структуры вулканизата, от которых зависит поведение резины при существенно меньшей степени деформации в условиях эксплуатации.

Максимальную прочность имеют резины на основе каучуков, кристаллизующихся при растяжении. С увеличением гистерезисных потерь, в том числе в результате введения наполнителя в резиновые смеси некристаллизующихся каучуков, прочность при растяжении возрастает. Поэтому повышение температуры и скорости растяжения, добавление в резиновую смесь мягчителей и другие факторы, которые снижают способность к ориентации, приводят к уменьшению прочности.

Обычно резины с низким значением относительного удлинения, при разрыве E_p имеют пониженную прочность при растяжении. В ряде случаев наблюдается пропорциональность между прочностью при растяжении и сопротивлением раздиру. Сопротивление раздиру обычно снижается при уменьшении относительного удлинения при разрыве и гистерезисных потерь, а также при повышении жесткости резины в результате перевулканизации или старения. Сопротивление раздиру в большей степени зависит от рецептурных и технологических факторов, чем предельная прочность при растяжении.

Лабораторная работа 5

Определение сопротивления резин истиранию при скольжении

Цель работы – изучение методики определения сопротивления резин истиранию при скольжении

Приборы и материалы: прибор для определения сопротивления истиранию при скольжении, штангенциркуль, весы лабораторные, резина различных марок.

Теоретические сведения

Постепенное разрушение материалов в месте взаимного контакта тел носит название *истирания* или *износа*. То есть истираемость и сопротивление истиранию являются основными показателями износостойкости.

Испытания на сопротивление резин истиранию проводятся при истирании образца в условиях скольжения или качения с проскальзыванием по абразивной (истирающей) поверхности под действием прижимной нагрузки, направленной нормально к поверхности образца.

Истираемость определяется как отношение уменьшения объема образца при истирании к работе, затраченной на истирание. *Сопротивление истиранию* определяется как отношение затраченной работы на истирание к уменьшению объема образца при истирании.

Порядок выполнения работы

Образцы для испытаний по форме и размерам должны соответствовать указанным на рисунке 1. Допускается применять образцы высотой $(10,0 \pm 0,2)$ мм.

Допускается применение дублированных образцов. В данном случае испытуемую резину в форме квадратных пластин со стороной $(20,0 \pm 0,5)$ мм и толщиной $(2,0 \pm 0,5)$ мм наклеивают на образцы из резины с твердостью (66 ± 2) условных единиц и изготавливают с уменьшенной на $(2,0 \pm 0,5)$ мм высотой.

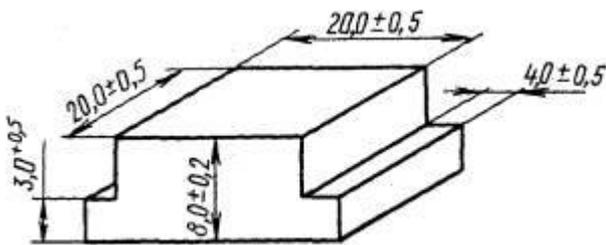


Рисунок 1. Форма и размеры испытуемого образца резины.

Материалом, истирающим резину, является шлифовальная шкурка по ГОСТ 344 марки П2 44А КМ-1 или по ГОСТ 6456 марки П8Г 44А 8НМ или марки П2 14А 10НМ.

Для определения сопротивления резин истиранию при скольжении необходимо получить у преподавателя заранее подготовленные образцы.

Внимательно рассмотреть поверхности испытуемых образцов на наличие раковин, трещин, посторонних включений и других дефектов.

Испытания резин для определения сопротивления истиранию проводят на приборе МИ-2, представленного на рисунке 5, при температуре помещения (23 ± 2) или (27 ± 2) °С.

Шлифовальную шкурку закрепляют на диске прибора 4 (рисунок 2).

До испытаний исследуемых образцов резины определяют истирающую способность круга шлифовальной шкурки. Для этого берут контрольные образцы наполненной резины на основе каучука СК (М) С-30-АРКМ-15.

Поместить два образца контрольной резины в рамки-держатели, при этом истираемая часть образцов должна выступать из рамки-держателя на $(3,5 \pm 0,5)$ мм, и приложить к ним нормальную силу (N), равную 26 Н (2,6 кгс).

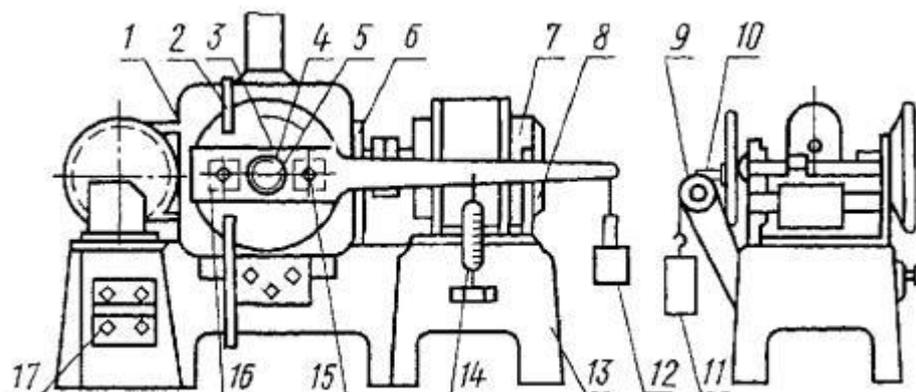


Рисунок 2. Схема прибора типа МИ-2 для определения сопротивления истиранию при скольжении: 1 - кожух; 2 - воздуховод; 3 - неравноплечий рычаг; 4 - диск; 5 - полый вал; 6 - редуктор; 7 - электромотор; 8 - скоба; 9 - ролик; 10 - грузовой стержень; 11 - постоянный груз; 12 - уравнивающий груз; 13 - станина; 14 - динамометр; 15 - винты; 16 - рамка-держатель; 17 – выключатель.

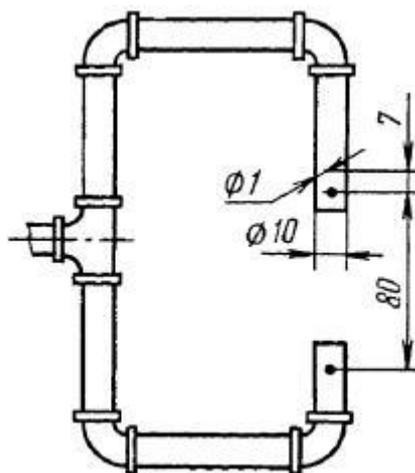


Рисунок 3. Воздуховод, подведенный к прибору МИ-2.

Открыть кран воздуховода, чтобы истирающаяся поверхность обдувалась сухим сжатым воздухом (давление в воздуховоде от 0,10 до 0,15 МПа (1,0 - 1,5 атм)).

Два образца контрольной резины притирают до появления износа на всей поверхности их контакта. Допускается совмещение процессов стабилизации шлифовальной шкурки и притирки образцов.

Притертые образцы освобождают из рамок-держателей, очищают от бахромки и пыли взвешивают на лабораторных весах с погрешностью не более $\pm 0,001$ г.

Два притертых образца из контрольной резины закрепляют в рамках-держателях в том же положении, что при притирке и прикладывают к ним нормальную силу, равную 26 Н (2,6 кгс).

Включают прибор и проводят испытание в течение 300 с. В ходе испытания периодически примерно через 60 с фиксируют силу трения (F). Допускается применять при испытании непрерывную запись изменения силы трения.

Истирание двух образцов проводят одновременно при постоянном радиусе, при расчетной скорости скольжения (по их центру) $(0,30 \pm 0,05)$ м/с.

По окончании испытания выключить прибор, вынуть образцы из рамок-держателей, очистить от бахромки и пыли и взвесить с точностью до $\pm 0,001$ г.

Определяют истирающую способность круга шлифовальной шкурки.

По полученным данным необходимо провести расчеты:

Сопротивление истиранию (β) в Дж/мм³ (кгс \times м/см³) вычисляют по формуле:

$$\beta = \frac{A}{\Delta V} \cdot K,$$

где A – работа трения в Дж (кгс × м), которую вычисляют по формуле:

$$A = F \times l,$$

где F – среднее значение силы трения за время испытания, Н (кгс);

l – путь трения, м, вычисляемый по формуле:

$$l = v \times t = \pi \cdot Dn,$$

где v – скорость скольжения по центру образцов, м/с;

t – время испытания, с;

D – расстояние между центрами образцов, м;

n – число оборотов диска за время испытания.

Расчет работы трения для прибора типа МИ-2.

Работу трения двух образцов (A) в Дж (кВт × ч), определяемую на приборе, вычисляют по формулам:

$$A = 2\pi n(P_1R + P_2a + P_3R), \text{ Дж}$$

или

$$A = \frac{2\pi n(P_1R + P_2a + P_3R)}{3,67 \cdot 10^{10}}, \text{ кВт} \cdot \text{ч},$$

где n – число оборотов диска за время испытания;

a – расстояние от точки закрепления пружинного динамометра до центра вращения рычага, м (см);

R – расстояние от точки подвеса груза (P_1) до центра вращения рычага, равное 0,42 м (42 см);

P_1 – среднее значение силы, приложенной к длинному плечу рычага для уравнивания вращающего момента, создаваемого трением образцов об истирающую поверхность, Н (гс);

P_2 – среднее показание пружинного динамометра во время испытания, Н (гс);

P_3 – постоянная прибора, Н (гс).

Способ определения P_3 указан в технической документации на прибор МИ-2;

$3,67 \times 10^{10}$ – коэффициент пересчета работы трения в гс × см на кВт × ч.

При отсутствии пружинного динамометра в расчетной формуле слагаемое P_2a трехчлена в скобках равно нулю.

Вычисление силы трения и коэффициента трения.

Коэффициент трения (μ) вычисляют по формуле:

$$\mu = \frac{F}{N},$$

где F – сила трения, Н (кгс);

N – нормальная сила, Н (кгс).

Силу трения, действующую на два образца (F) в Н (кгс), вычисляют по формулам:

$$F = 62(P_1 + \frac{a}{R}P_2 + P_3), \text{ Н}$$

или

$$F = \frac{6,2}{1000}(P_1 + \frac{a}{R}P_2 + P_3), \text{ кгс}.$$

Убыль объема резины (ΔV) в мм³ (см³) двух испытуемых образцов вычисляют по формулам:

$$\Delta V = \frac{10^9(m_1 - m_2)}{\rho}, \text{ (мм}^3\text{)}$$

или

$$\Delta V = \frac{m_1 - m_2}{\rho}, (\text{см}^3)$$

где m_1 – масса двух образцов до испытания, кг (г);

m_2 – масса двух образцов после испытания, кг (г);

ρ – плотность резины, кг/м³ (г/см³).

Коэффициент (K), учитывающий истирающую способность шлифовальной шкурки, вычисляют по формуле

$$K = \frac{\alpha_d}{\alpha_3},$$

где $\alpha_d = \frac{\Delta V}{A}$ – истираемость контрольной резины на данной шлифовальной шкурке, м³/ТДж (см³/кВт × ч);

α_3 – истираемость контрольной резины на шлифовальной шкурке, истирающую способность которой принимают равной 70 м³/ТДж (250 см³/кВт × ч).

Истираемость (α) в м³/ТДж (см³/кВт × ч) вычисляют по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta V}{A} \cdot \frac{1}{K}.$$

Истирающая способность шкурки при нормальной силе 26 Н (2,6 кгс) по истираемости (α_d) контрольной резины должна быть 45 - 80 м³/ТДж (160 - 300 см³/кВт × ч). Если круг шлифовальной шкурки с истирающей способностью соответствует, то ее используют для дальнейших испытаний.

При уменьшении истирающей способности круга шлифовальной шкурки на 20 % и более его заменяют новым.

Далее проводят испытания на исследуемых образцах резины.

Два образца испытуемой резины закрепляют в рамках-держателях 16 прибора, притирают их и испытывают по описанной выше методике.

Испытание проводят на двух образцах при нормальной силе, равной 26 Н (2,6 кгс).

Таблица 1. Результаты испытания контрольных резин.

Контрольная резина	Масса (m), гр		Время испытания (t), с	Убыль объема резины (ΔV), мм ³	Среднее значение силы трения за время испытания F, Н	Работа трения двух образцов (A), Дж (кВт × ч)	Сопротивление истиранию (β), Дж/мм ³	Коэффициент (K), шлифовальной шкурки
	до испыт-я	после испыт-я						

Таблица 2. Результаты испытания исследуемых резин.

Марка резины	Масса (m), гр		Время испытания (t), с	Убыль объема резины (ΔV), мм ³	Среднее значение силы трения за время испытания F_t , Н	Работа трения двух образцов (A), Дж (кВт × ч)	Сопротивление истиранию (β), Дж/мм ³	Истираемость (α) в м ³ /ТДж	Коэффициент (K), шлифовальной шкурки
	до испыт-я	после испыт-я							

В зависимости от износостойкости испытуемых резин продолжительность испытания может быть изменена, при этом потеря массы резины не должна быть менее 0,05 г. Так же необходимо произвести расчеты и результаты занести в таблицу 2. Сделать выводы по полученным результатам.

Лабораторная работа 6

Определение плотности цепей сетки по механическим свойствам полимера

Цель работы – определить экспериментально величины ν или M_c для различных материалов (разные каучуки) и оценить влияние этого различия на структуру сетки.

Приборы и материалы: разрывная машина фирмы Shimadzu, шаблон для вырубki образца для испытаний, испытуемый эластомер.

Теоретические сведения

Согласно кинетической теории высокоэластичности равновесный модуль сдвига эластомера G_∞ связан с плотностью цепей сетки ν уравнением:

$$G_\infty = RT\nu,$$

где T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,315 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$).

Однако определение плотности цепей сетки непосредственно по этому уравнению не даёт воспроизводимых результатов, так как величина равновесного модуля возрастает с увеличением деформации образца. Поэтому лучше пользоваться двухпараметрическим уравнением Муни-Ривлина:

$$\sigma/(\lambda - \lambda^{-2}) = 2C_1 + 2C_2 \cdot \lambda^{-1},$$

где λ – степень деформации ($\lambda = l/l_0$, здесь l_0 и l – длина исходного образца и равновесная длина образца при данном напряжении); σ – напряжение, Па ($\sigma = P/S_0$, здесь P – нагрузка, Н; S_0 – площадь поперечного сечения образца, м²); C_1 и C_2 – константы, причём константа $2C_1 = G_\infty$ (Па).

Определив λ при нескольких значениях σ (что достигается изменением нагрузки на образец), находят значение константы $2C_1$ а затем вычисляют плотность цепей сетки ν или среднюю молекулярную массу цепи сетки M_c по формулам:

$$\nu = 2C_1/(RT), \text{ моль/м}^3$$

$$M_c = \rho/\nu = \rho RT/2C_1, \text{ г/моль},$$

где ρ – плотность эластомера (m/u).

Порядок выполнения работы

Для каждого испытуемого эластомера из пластин толщиной 1-2 мм вырубают по 2-3 образца (для параллельных опытов) в виде полосок длиной 80 мм и шириной $b_0 = 10$ мм. Шаблон на образец наносят метки на расстоянии $l_0 = 50$ мм и на рабочем участке в нескольких точках замеряют толщину (h_0 – среднее значение, мм). По толщине и ширине образца рассчитывают площадь его поперечного сечения S_0 .

Образец закрепляют в зажимах модульной рамки так, чтобы нанесённые метки строго совпадали с наружным краем зажимов, записывают вес нижнего зажима (P_1) и через 10-15 минут замеряют и записывают соответствующую этой нагрузке длину образца l_1 . На нижний зажим навешивают коромысло и через 10-15 минут записывают длину образца l_2 при нагрузке P_2 , равной сумме весов зажима и коромысла. Затем на коромысло помещают груз (50г) и через 10-15мин записывают длину образца l_3 , соответствующую нагрузке P_3 . Эти операции повторяют до тех пор, пока длина образца не увеличится примерно вдвое, т.е. до расстояния между метками около 100мм. После этого начинают постепенно разгружать образец до полного освобождения от напряжения, последовательно уменьшая груз (по 50-100г) и каждый раз записывая величину оставшегося груза и через 10-15мин длину образца.

Для вычисления напряжения в каждой точке необходимо величину нагрузки (Н) разделить на исходную площадь поперечного сечения образца (m^2). Полученные экспериментальные данные оформляют в виде графической зависимости напряжение — деформация (петля механического гистерезиса, рисунок 1). Через средние точки петли проводят линию, принимая её за равновесную (пунктир на рисунок 1).

Разбив ось ординат на равномерные отрезки, находят для каждого величину σ_j^∞ и соответствующую ему равновесную длину образца l_j^∞ . Значения относительной деформации λ для этих точек рассчитывают из соотношения:

$$\lambda = l_j^\infty/l_0.$$

Полученные данные заносят в таблицу 1 и по ним рассчитывают величины, необходимые для графического решения уравнения Муни-Ривлина, которые также записывают в эту же таблицу.

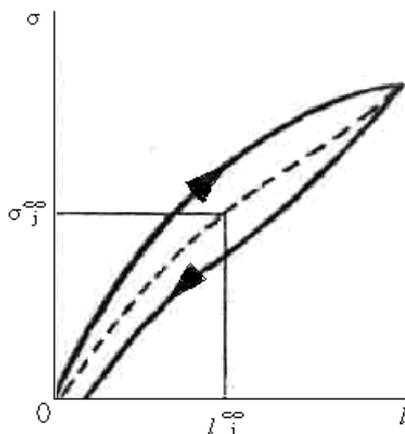


Рисунок 1. Типичная кривая механического гистерезиса

Таблица 1. – Экспериментальные данные для графического решения уравнения Муни-Ривлина.

$\sigma_j^\infty, \text{Па}$	λ_j	$\lambda = l^\infty/l_0$	j^{-2}	$(\lambda_j - \lambda_j^{-2})$	$\sigma_j^\infty/(\lambda_j - \lambda_j^{-2}), \text{Па}$	j^{-1}

По данным двух последних столбцов таблица 1 строят графическую зависимость в координатах $\sigma_j^\infty/(\lambda_j - \lambda_j^{-2}), \text{Па} - \lambda_j^{-1}$ (координаты Муни-Ривлина, причем обе оси начинают от нуля). Экстраполируя линейную зависимость до вертикальной оси, получают на ней отрезок, равный $2C_1$ (Па), по величине которого рассчитывают молекулярную массу цепей сетки \overline{M}_c .

При оформлении работы следует охарактеризовать исследуемые эластомеры (химическое строение, способ вулканизации, количество вулканизирующего агента и т.п.), описать ход проведения эксперимента, привести нагрузки на образец и его деформации при нагружении и разгрузении, построить график, заполнить таблицу, на её основе построить график в координатах Муни-Ривлина и рассчитать величину \overline{M}_c . По значениям \overline{M}_c для различных эластомеров сделать вывод о зависимости этой величины от типа эластомера.

Определение плотности цепей сетки полимеров по данным набухания

Цель работы – определить по данным равновесного набухания плотность цепей сетки различных по строению сетчатых эластомеров.

Приборы и материалы: аналитические весы, три бюкса, ножницы, пинцет, фильтровальная бумага, образцы эластомеров, растворитель, диэтиловый эфир.

Теоретические сведения

Набухаемость сетчатых полимеров всегда ограничена системой межмолекулярных химических связей. Поэтому по величине равновесного набухания сетчатого полимера можно определить плотность химически связанных цепей сетки $\nu_{\text{хим}}$ или среднюю молекулярную массу цепи сетки $\overline{M}_c = \rho_1/\nu_{\text{хим}}$, используя уравнение Флори-Ренера:

$$\overline{M}_c = -(\rho_1/\rho_2) \cdot M_2 \cdot (\varphi^{1/3} - 2\varphi_1/f) / (\ln(1 - \varphi_1) + \varphi_1 + \chi_1 \cdot \varphi_1^2),$$

где φ_1 – объёмная доля эластомера в набувшем образце; ρ_1 и ρ_2 – плотности эластомера и растворителя, г/см³; M_2 – молекулярная масса растворителя, г/моль; f – функциональность узлов сетки; χ_1 – параметр взаимодействия полимер-растворитель.

Экспериментально определяемой величиной является φ_1 , которую рассчитывают по массам исходного (m_0) и равновеснонабухшего (m_n) образцов сетчатого эластомера:

$$\varphi_1 = (1 + (m_n/m_0 - 1) \rho_1/\rho_2)^{-1}.$$

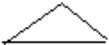
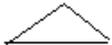
Порядок выполнения работы

Исследуют два-три образца эластомеров. Функциональность узлов сетки равна 4. Параметр растворителя χ_1 составляет 0,5.

Из пластины эластомера толщиной 1-2 мм вырезают по 2-3 образца примерно одинаковой массы, но различной формы. Образцы взвешивают на аналитических весах, помещают в предварительно пронумерованные бюксы (по отдельности для каждого вулканизата) и заливают растворителем из расчёта 5 мл на один образец. Бюксы закрывают крышками и оставляют в шкафу на неделю (их ставят на лист бумаги, где указаны фамилии студентов, номер группы, дата проведения работы, тип эластомера и растворителя). Номера бюксов, форму образцов и их исходные массы записывают в рабочую тетрадь.

Через неделю каждый из образцов поочерёдно пинцетом вынимают из бюкса, обмакивают в диэтиловый эфир, сушат фильтровальной бумагой и через 30 с взвешивают на аналитических весах. Результаты эксперимента заносят в протокол (таблица 2.).

Таблица 2. – Результаты эксперимента по набуханию образцов.

№ бюкса	Форма образца	m_0 , г	m_n , г	φ_1	Среднее значение φ_1
1					
					
2					
					

При оформлении работы необходимо охарактеризовать каждый из испытуемых эластомеров (тип каучука, тип и количество вулканизирующего агента), внести в таблицу экспериментальные данные, рассчитать величину φ_1 для каждого образца и найти её среднее значение для каждого типа эластомера. По уравнению Флори-Ренера вычислить значения $\overline{M_c}$ и на основе полученных данных сделать вывод о влиянии типа (или количества) вулканизирующего агента на структуру сетчатого полимера.

Лабораторная работа 7.

Определение прочностных свойств резин при растяжении

Цель работы – научиться определять экспериментальным путем прочностные свойства резин.

Приборы и материалы: разрывная машина, шаблон для вырубki образца для испытаний, испытуемый эластомер.

Для определения основных показателей, характеризующих прочность резин при высокоэластическом разрыве, проводят испытания на разрывной машине с маятниковым силоизмерителем.

Проведение испытаний

Перед испытанием устанавливают скорость движения нижнего зажима, равную 500 мм/мин, проверяют точность установки стрелок шкалы на нуль. Образец закрепляют в зажимах строго по наружным меткам так, чтобы ось образца совпадала с направлением растяжения.

Приводят в действие механизм растяжения и начинают перемещать указатели шкалы удлинений в соответствии с перемещением меток рабочего участка. Одновременно фиксируют нагрузки, соответствующие удлинениям 100, 200, 300, 500 % (в зависимости от степени растяжения образцов). При фиксировании значений показателей по линейке глаза должны находиться на одном уровне с делением шкалы.

После разрыва образца записывают значение нагрузки, соответствующее положению неподвижной стрелки, и удлинение по линейке машины. При разрыве образца вне рабочего участка результаты испытаний не учитываются.

Освобождают из зажимов обе части разорванного образца, укладывают их на ровную поверхность и через одну минуту после разрыва измеряют длину рабочего участка по двум сложенным вместе частям с точностью до 0,05 мм.

Оформление результатов

На основании экспериментальных данных рассчитывают следующие показатели:

1. Условное напряжение при заданном удлинении (модуль при заданном удлинении):

$$f_{\varepsilon} = P_1 / S_0, \text{ Н/м}^2, \text{ (МПа)},$$

где P_1 – нагрузка, вызывающая заданное удлинение, Н;

S_0 – площадь поперечного сечения рабочего участка недеформированного образца, м²;

$S_0 = b_0 n_0$, м², где b_0 – ширина, n_0 – толщина рабочего участка, м.

2. Условная прочность при разрыве:

$$f_p = P_p / S_0 \text{ Н/м}^2, \text{ (МПа)},$$

где P_p – нагрузка при разрыве образца, Н.

3. Относительное удлинение при разрыве ε_p :

ε_p не рассчитывается, а находится сразу в % по линейке разрывной машины, на которой находится шкала значений, рассчитанных по формуле:

$$\varepsilon_p = [(l_1 - l_0) / l_0] \cdot 100\%,$$

где l_0 – длина рабочего участка, не деформированного образца, м;

l_1 – длина рабочего участка в момент разрыва, м.

Отношение удлинений l_1 / l_0 есть степень растяжения образца λ , которая может быть выражена также через ε :

$$\lambda = (\varepsilon + 1) \text{ или } \varepsilon = \lambda - 1.$$

4. Относительное остаточное удлинение:

$$\theta = (l_2 - l_0) / l_0 \text{ или } \theta = [(l_2 - l_0) / l_0] \cdot 100\%,$$

где l_2 – длина рабочего участка по двум сложенным вместе частям разорванного образца через 1 мин после разрыва, м.

5. Истинную прочность при разрыве σ_p и истинное напряжение при заданном удлинении σ_{ε} определяют с учетом изменения площади поперечного сечения образца в ходе испытания. Для расчета истинных напряжений используют факт постоянства объема рабочей части образца при растяжении, например:

$$S_0 l_0 = S_1 l_1, \text{ откуда } S_1 = S_0 (l_0 / l_1),$$

где l_1 и S_1 – длина и площадь сечения образца при разрыве. Тогда истинное напряжение в образце σ_p равно:

$$\sigma_p = P_1 / S_1 = P_1 l_1 / S_0 l_0 = P_1 / S_0 \cdot l_1 / l_0 = P_1 / S_0 \cdot (\varepsilon_p + 1)$$

или:

$$\sigma_p = f_p (\varepsilon_p / 100 + 1), \text{ МПа},$$

где f_p – условная прочность, МПа; ε_p – относительное удлинение при разрыве, %.

Соответственно истинное напряжение при заданном удлинении:

$$\sigma_{\varepsilon} = f_{\varepsilon} (\varepsilon / 100 + 1), \text{ МПа},$$

где ε – относительное удлинение, соответствующее f_{ε} , %.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение показателя для всех испытанных образцов. Учитываются результаты испытаний тех образцов, условная прочность которых отклоняется от среднего значения не более, чем на ± 10 %. Число образцов, оставшихся после разбраковки должно быть не менее трех. В противном случае испытания следует повторить.

Результаты расчетов вносят в таблицу 3.

Значения условной прочности и напряжений округляются до трех значащих цифр, относительного удлинения до 10%. По средним значениям строят кривую растяжения в координатах «напряжение - удлинение»

Таблица 3. – Результаты испытаний на разрывной машине.

Показатели	Образец					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
Размеры рабочего участка:						
ширина, м						
толщина (среднее значение), м						
Площадь поперечного сечения, м ²						
Нагрузка при удлинении, P_1 , Н						

Показатели	Образец					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
200 %						
300 %						
500 %						
Нагрузка при разрыве, P_p , Н						
Относительное удлинение при разрыве, %						
Длина рабочего участка после разрыва, мм						
Условное напряжение при удлинении, f_ε , МПа						
200 %						
300 %						
500 %						
Условная прочность при разрыве, f_p , МПа						
Относительное остаточное удлинение, %						
Истинное напряжение при заданном удлинении, σ_ε МПа						
Истинная прочность при разрыве, σ_p , МПа						

Определение сопротивления резин раздиру

Цель работы – научиться определять экспериментальным путем сопротивление резин раздиру.

Приборы и материалы: разрывная машина, шаблон для вырубki образца для испытаний, режущий инструмент, толщиномер, испытуемый эластомер.

Этот метод основан на представлении о раздире как о разрушении резины на участках локальной концентрации напряжений, вызванной надрезом, проколом или сложной формой резинового изделия (образца). Единственно выдвигаемым специфическим для испытания на раздирометодическим требованием является наличие на образце участка концентрации напряжений.

Данный метод предусматривает определение удельной энергии раздира резины в условиях постоянной заданной средней скорости раздира.

Проведение испытаний

Испытания по определению сопротивления резины раздиру проводятся на разрывных машинах.

Для испытания используют образцы вырубленных из резины толщиной $(2 \pm 0,2)$ мм. На образец наносят надрез, с помощью режущего инструмента (острой бритвы или ему подобным) глубиной $0,5 \pm 0,08$ мм, в центральной части образца под прямым углом к его плоскости.

Образец закрепляют в зажимах разрывной машины. Скорость движения нижнего зажима должна составлять 500 мм/мин.

При растяжении образца происходит его раздир в направлении, перпендикулярном направлению растяжения, до разделения образца на части. Фиксируют нагрузку, соответствующую полному разрушению образца. От каждой пробы должно быть испытано не менее 5 образцов.

Оформление результатов

Сопротивление раздиру B рассчитывают по формуле:

$$B = P/n_0, \text{ кН/м,}$$

где P - максимальное усилие, кН;

n_0 – первоначальная толщина образца, м.

Результаты испытаний заносят в протокол (таблица 4) и делают вывод о влиянии состава резиновой смеси на сопротивление раздиру.

Таблица 4. – Результаты испытаний на сопротивление раздиру.

Показатели	Образец
------------	---------

	1	2	3	4	5
Толщина образца, м					
Нагрузка при раздире, кН					
Сопротивление раздиру, кН/м					
Среднее значение					

Лабораторная работа 8

Определение адгезии полимерных покрытий

Цель работы: изучение поверхностных свойств материалов с лакокрасочным покрытием.

Приборы и материалы: Прибор У-1А, режущий инструмент (лезвие или т.п.), мягкая кисть, липкая лента, лупа, исследуемые образцы с лакокрасочным покрытием.

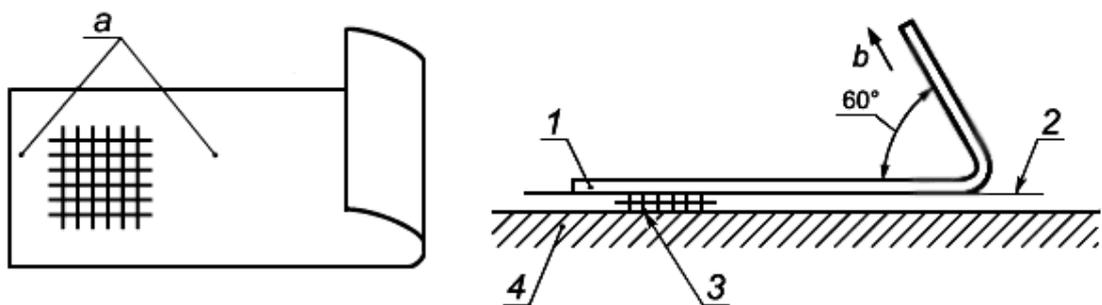
Определение адгезии методом решетчатого надреза

Метод определения адгезии (устойчивости к отслаиванию) одно- или многослойного лакокрасочных покрытий и системы покрытий к окрашиваемой поверхности и/или между слоями при решетчатом надрезе (прямоугольная решетка). Надрез должен доходить до окрашиваемой поверхности. Метод не применим при толщине покрытия более 250 мкм.

Испытания проводят при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности воздуха $50 \pm 5\%$ на пластинках с покрытием, полученным стандартным методом. Число надрезов в каждом направлении решетчатого рисунка должно равняться 6. Расстояние между надрезами зависит от толщины покрытия: от 0 до 60 мкм – 1 мм; от 61 до 120 мкм – 2 мм; от 121 до 250 мкм – 3 мм.

Режущий инструмент держат перпендикулярно поверхности и делают 6 параллельных надрезов. Аналогично делают надрезы в перпендикулярном направлении, чтобы получилась решетка.

После нанесения надрезов для удаления отслоившихся кусочков покрытия несколько раз проводят мягкой кистью по поверхности решетки в диагональном направлении. Затем отрезают кусок липкой ленты длиной около 75 мм. Центр ленты помещают на решетку (рисунок 7, а) параллельно одному из направлений надрезов и разглаживают ленту пальцем по поверхности решетки и на расстоянии не менее 20 мм за решеткой.

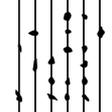
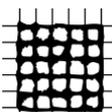
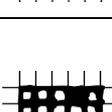
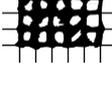


а) Положение липкой ленты относительно решетки

б) Положение непосредственно перед удалением с решетки

Рисунок 7. – Расположение липкой ленты: а - разглаженная поверхность; б - направление удаления (1 - лента; 2 - покрытие; 3 - разрезы; 4 - окрашиваемая поверхность).

Таблица 7. – Классификация результатов испытания.

Классификация в баллах	Описание	Внешний вид поверхности надрезов с отслаиванием (пример для шести параллельных надрезов)
0	Края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился	
1	Отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5% площади решетки	
2	Покрытие отслоилось вдоль краев и/или на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5%, но не более 15% площади решетки	
3	Покрытие отслоилось вдоль краев надрезов частично или полностью широкими полосами и/или отслоилось частично или полностью на различных частях квадратов. Площадь отслоений превышает 15%, но не более 35% площади решетки	
4	Покрытие отслоилось вдоль краев надрезов широкими полосами и/или некоторые квадраты отделились частично или полностью. Площадь отслоений превышает 35%, но не более 65% площади решетки	
5	Любая степень отслаивания, которую нельзя классифицировать 4-м баллом шкалы	

Через 5 минут липкую ленту удаляют, взяв за свободный конец и отрывая плавно в течение 0,5...1,0 с при угле отрыва, близком к 60°. После внимательно исследуют поверхность надрезов испытуемого покрытия невооруженным глазом или с помощью лупы классифицируют в соответствии с приведенными в стандарте иллюстрациями по 6-балльной шкале оценки. Адгезия покрытия определяется путем сравнения решетки надрезов с таблицы 7, приведенной с ГОСТ 31149.

Определение прочности покрытия при ударе

Определение прочности покрытия при ударе проводится в соответствии с ГОСТ 4765-73. Данный метод основан на определении максимальной высоты, при падении с которой груз определенной массы не вызывает видимых механических повреждений на поверхности пластинки с лакокрасочным покрытием.

Для испытания использовался прибор типа У-1А, показанный на рисунке 8.

Прибор состоит из станины 1, наковальни 2, двух стоек 3, скрепленных траверсой 4, бойка с шариком 10, конуса 5, направляющей трубы 6 со свободно падающим грузом и приспособлением для удержания и сбрасывания груза 8, указательной стрелки 7. В верхней части трубы имеется колпак 9.

На поверхности направляющей трубы имеется шкала длиной 50 см с делением через 1 см, а внутри трубы свободно перемещается груз массой 1 кг. Этот груз может быть закреплен на любой высоте с помощью специального приспособления. В траверсе под центром наковальни имеется отверстие, в котором свободно перемещается боек с наконечником в виде шарика диаметром 8 мм.

Испытанию подвергаются лакокрасочные покрытия, полученные на пластинах (размером 90x20x0,8 мм) из малоуглеродистой стали (марка 08кп) или алюминия и

алюминиевых сплавов. Пластинку с покрытием помещают на наковальню пленкой вверх или вниз (обратный удар), следя за тем, чтобы она плотно прилегала к поверхности наковальни.

Участок пластинки, на который будет падать груз, должен находиться на расстоянии не менее 20 мм от края пластинки и не менее 40 мм от центров других участков, ранее подвергшихся удару.

Проведение испытания начинается с установления груза на высоте 10 см, а потом прибор приводят в действие. После удара пластинку внимательно рассматривают в лупу с небольшим увеличением или без нее с целью выявления механического повреждения (трещины, отслаивания).

Если указанные дефекты отсутствуют, то испытание повторяют увеличивая высоту сбрасывания груза каждый раз на 5-10 см до тех пор, пока не обнаружатся первые повреждения покрытия при ударе.

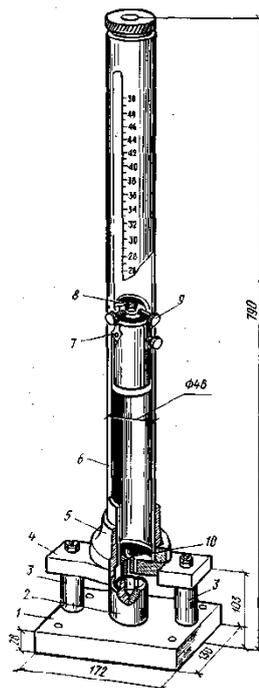


Рисунок 8. Прибор У-1А для определения прочности покрытия при ударе (1 – станина; 2 – наковальня; 3 – стойка; 4 – траверса; 5 – конус; 6 – направляющая труба; 7 – указательная стрелка; 8 – стопор; 9 – стопорный винт; 10 – боек).

Прочность покрытия при ударе условно выражают числовым значением максимальной высоты в сантиметрах, при падении с которой груз не наносит механических повреждений покрытию испытуемого образца.

За результат испытания принимают значение максимальной высоты, при которой получают три положительных определения испытания.