



М.В. Успенская, М.И. Фокина

**РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ И
ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ
ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ**



**Санкт-Петербург
2022**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

М.В. Успенская, М.И. Фокина

**РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ И
ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО
ТЕХНОЛОГИЯМ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРОВ**

ПРАКТИКУМ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО

по направлению подготовки 12.04.04 «Биотехнические системы и технологии», «18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» в качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования магистратуры



Санкт-Петербург
2022

Успенская, М.В. Руководство к практическим и лабораторным работам по технологиям переработки полимеров / М.В. Успенская, М.И. Фокина. – СПб: Университет ИТМО, 2022. – 66 с.

Рецензент(ы):

Сивцов Евгений Викторович, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)"



Университет ИТМО (Санкт-Петербург) — национальный исследовательский университет, ведущий вуз России в области информационных, фотонных и биохимических технологий. Альма-матер победителей международных соревнований по программированию: ICPC (единственный в мире семикратный чемпион), Google Code Jam, Facebook Hacker Cup, Яндекс.Алгоритм, Russian Code Cup, Topcoder Open и др. Приоритетные направления: IT и искусственный интеллект, фотоника, робототехника, квантовые коммуникации, трансляционная медицина, Life Sciences, Art&Science, Science Communication.

Входит в ТОП-100 по направлению «Автоматизация и управление» Шанхайского предметного рейтинга (ARWU) и занимает 74 место в мире в британском предметном рейтинге QS по компьютерным наукам (Computer Science and Information Systems). Представлен в мировом ТОП-200 по телекоммуникационным технологиям (Telecommunication engineering), а также в ТОП-300 по нанонаукам и нанотехнологиям (Nanoscience & Nanotechnology) ARWU. Входит в ТОП-200 по инженерным наукам (Engineering and Technology), в ТОП-300 по физике и астрономии (Physics & Astronomy), наукам о материалах (Materials Sciences), а также по машиностроению, аэрокосмической и промышленной инженерии (Mechanical, Aeronautical & Manufacturing Engineering) рейтинга QS. Лидер проекта «Приоритет – 2030».

© Университет ИТМО, 2022

© Успенская М.В, Фокина М.И. 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАСТИФИКАТОРА	4
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 ИЗМЕРЕНИЕ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ МЕТОДОМ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ.....	8
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	18
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4 ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ПРОЦЕССЕ ДЕГРАДАЦИИ	30
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	38
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6 ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК	42
ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА.....	46
ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №2 КЛАССИФИКАЦИЯ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОДИРОВАНИЕ ОТХОДОВ.....	48
ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3 ЗНАКОМСТВО С МИРОВЫМИ ЭКОСИСТЕМАМИ НА ПРИМЕРЕ ДУАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ СБОРА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ В ГЕРМАНИИ.....	54
ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №4 БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОЛИМЕРЫ	60
ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ И ПОРЯДОК ЗАЩИТЫ ОТЧЕТОВ ПО ПРАКТИЧЕСКИМ ИЛИ ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ.....	63

ВВЕДЕНИЕ

Практикум предназначен для магистров, обучающихся по направлениям подготовки 12.04.04 «Биотехнические системы и технологии», 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». Практикум будет полезен для применения в учебном процессе при подготовке студентов к выполнению лабораторных и практических работ по дисциплине «Вторичная переработка полимеров и композитов».

В практикуме рассматриваются основные способы получения биополимерных пленок, анализа основных характеристик полимерных материалов (смачиваемость, молекулярная масса, бензостойкость, электромагнитного излучения), а также указания к практическим работам по оценке пригодности полимеров для переработки, биodeградации, классификации полимерных отходов и способами их деления.

Данный практикум предназначен для закрепления знаний, приобретения умений, практических навыков и формирования компетенций обучающихся по технологиям переработки полимеров. Практикум включает 6 лабораторных работ, которые основаны на проведении экспериментальных исследований и 4 практических работ, предусматривающих выполнение практических заданий в период СРС. Каждая лабораторная работа определяется целью, задачами, объектами, необходимым оборудованием, теоретической частью, порядком выполнения работы. Требования к отчету и защите отчета по практической или лабораторной работе изложены в конце данного практикума

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАСТИФИКАТОРА

ЦЕЛЬЮ работы является получение и исследование полимерных пленок на основе желатина с различным содержанием пластификатора.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: желатиновые пленки, полученные с различной долей пластификатора.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Разработать рецептуру полимерного раствора с различной долей пластификатора для получения полимерных пленок.
2. Получить полимерные плёнки на основе желатина с различной долей пластификатора.
3. Изучить влияние пластификатора на свойства полимерных пленок.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимера в работе был выбран желатин, представляющий собой природный полимер, состоящий из смеси белковых веществ, основным компонентом которого является частично гидролизированный коллаген. Также в состав желатина входят вода, жиры, макро- и микроэлементы, до 18 аминокислот и т.д. Именно поэтому в основе макромолекулярной цепи лежит пептидная связь, а основными аминокислотами, количество которых составляет до 30%, является глицин, до 16% – пролин, до 14% – оксипролин [1].

Слово желатин переводится с латинского как замороженный или застывший [2].

В зависимости от способа получения желатина – осуществления гидролиза коллагена, можно выделить два типа полимера: желатин А, получающийся с помощью кислотного гидролиза, и желатин В – с помощью щелочного гидролиза. Кислотная обработка чаще всего применяется для коллагена кожи свиньи продолжительностью в диапазоне $10 \div 48$ ч, а щелочная – для коллагена бычьих шкур и временем гидролиза до нескольких недель. Полученные различными способами желатины отличаются по своим физико-химическим свойствам [3, 4].

Желатин является неоднородным веществом, строение которого до сих пор до конца не установлено.

Одним из основных свойств желатина является его способность образовывать студни после его набухания, а затем растворения в воде при нагревании, а затем охлаждении. При этом указанная способность определяется многими параметрами – как характеристиками самого желатина (исходного сырья, степени очистки, доли примесей, концентрации и т.д.), так и внешними условиями (рН и ионной силы раствора, температуры и т.д.).

Хорошо известно, что полимерная цепь желатина при комнатной температуре имеет форму палочкообразной винтовой спирали, в которой витки связаны между собой водородными связями, так называемая α -золь-форма. Повышение температуры до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к разрушению водородных связей, в результате чего спираль сначала превращается в гибкую нить, а затем – в неупорядоченный клубок (β -гель-форма). Именно этот переход спираль – клубок и происходит при изменении температуры и приводит к образованию студня.

В твердом состоянии желатин имеет бесцветный или светло-желтый цвет, не обладающий вкусом и запахом, с молекулярной массой до 100 кДа. Желатин в водных растворах разбавленных кислот и в холодной воде не растворяется, но набухает [5, 6].

Однако полученные студни обладают низкими механическими характеристиками. Именно поэтому для улучшения структурно-

эластических свойств, газопроницаемости и т. д. в растворы желатина при получении его пленок вводят различные пластификаторы.

Пластификаторы – это вещества, используемые в полимерных материалах для повышения их эластичности при эксплуатации и переработке полимеров [7]. Доля используемого пластификатора в зависимости от природы полимера, требуемых характеристик и т. д., варьируется до 1 мас.% для твердых форм и до 50 мас.% для мягких форм желатиновых капсул [8].

Пластификаторы применяются для повышения пластификации полимерной смеси, т. е. увеличения подвижности как структурных сегментов полимерной цепи, так и надмолекулярных образований за счет уменьшения прочности межмолекулярных связей.

Условно используемые пластификаторы для желатина можно разделить на следующие группы [9, 10]:

- действия которых обусловлены гигроскопическими свойствами (поглощение и удержания молекул воды в материале), где пластификатором является вода. К ним можно отнести глицерин, этиленгликоль и т.д.
- поверхностно-активные вещества, присутствие которых изменяет конфигурацию полимерных цепей и надмолекулярных структур;
- высокомолекулярные соединения, введение которых способствует изменению их физико-механических свойств, например, поливиниловый спирт, полиэтиленоксид и т.д.
- неактивные вещества (заменители желатины), которые внедряясь между макромолекулами желатины, препятствуют образованию прочных межмолекулярных связей, например, бутилакрилат, кремнийорганические соединения и др.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

1. Желатин пищевой;
2. глицерин;
3. дистиллированная вода;
4. чашки Петри;
5. стеклянные химические стаканы на 50 или 100 мл;
6. стеклянная палочка;
7. весы аналитические.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Готовят 15 мас.% водный раствор желатина. Для этого на аналитических весах взвешивают необходимое количество полимера. Далее помещают взвешенное количество полимера в химический стеклянный стакан на 50 мл, добавляют рассчитанный объем дистиллированной воды и

нагревают его либо на магнитной мешалке, либо на водяной бане до полного растворения полимера.

2. Далее готовят полимерные пленки с различной долей пластификатора – глицерина. Для этого в три чашки Петри, предварительно обезжиренных этиловым спиртом, наливают по 10 мл предварительно приготовленного водного раствора желатина, см. выше.

3. Поочередно в чашки Петри добавляют рассчитанное количество глицерина:

- 1 чашку – 0 г;
- 2 чашку – 0,25 г;
- 3 чашку – 0,5 г.

Полученные смеси тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

4. Чашки Петри ставят в сушильный шкаф при температуре 45°C и выдерживают в течение суток.

5. Полученные таким образом полимерные пленки на основе желатина подвергаются дальнейшим исследованиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фредерик, Ф. Желатин. Энциклопедия пищевой науки и технологии / Фредерик Ф. – 2-е изд. – М.: 2000. – 164–171 с.
2. Михайлов, О.В. Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. – Научный мир, 2004. – 236 с.
3. ГОСТ 11293-89 Желатин. Технические условия (с Изменением N 1)- М.: 1989 – 3- 5 с.
4. Райнхард Г. Желатин Справочник: Теория и производственная практика / Райнхард Г. – М.: 2012. – 158 с.
5. Коренман Я.И., Родионова Н.С. Структурообразование в системах желатин – казеин/ Успехи современного естествознания. – 2002. – № 3. – С. 101-102.
6. Технология производства желатина. [Электронный ресурс: [http://gelatin.by/partners/ technology](http://gelatin.by/partners/technology)].
7. Козлов В.П., Папков С.П. / Физико-химические основы пластификации полимеров/, М.:Химия, 1982, - 224 с.
8. Савицкая, Т. А. Съедобные полимерные пленки и покрытия: история вопроса и современное состояние (обзор) /Т. А. Савицкая // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т. 2, № 2. – С. 6–36.
9. ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции [Электронный ресурс]. – Утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 9 дек. 2011 г. № 880. – Режим доступа: <http://www.consultant.ru>. – Дата обращения: 06.09.17.

10. Касьянов, Г. И. Биоразрушаемая упаковка для пищевых продуктов / Г. И. Касьянов // Наука. Техника. Технологии. – 2015. – № 3. – С. 1–20.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Опишите области применения желатина.
2. Что вы знаете о строении и свойствах желатина?
3. Назовите методы получения полимерных пленок.
4. Что такое желатин А и желатин В?
5. Что такое пластификаторы?
6. Какие факторы влияют на физико-химические и специальные свойства полимерных плёнок?
7. Какие типы пластификаторов вы знаете? Приведите примеры.
8. Какие способы сушки полимерных пленок известны?
9. Назовите наиболее известные пластификаторы для желатины.
10. Как влияет введение пластификатора на свойства полимерных пленок?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ИЗМЕРЕНИЕ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ МЕТОДОМ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ

ЦЕЛЬЮ работы является измерение значения краевого угла капли воды и определение характера смачиваемости выбранной полимерной поверхности.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: образец полимерной поверхности, исследуемая жидкость.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Изучение устройства для измерения краевого угла Krüss DSA100E и программы ADVANCE.
2. Получение четкого изображения лежащей капли и значений краевого угла в среде программного обеспечения ADVANCE.
3. Анализ полученных экспериментальных данных и характеристика степени смачиваемости исследуемой поверхности.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Поверхностное натяжение — это способность поверхности жидкости сжиматься до минимально возможной площади поверхности. Определение поверхностного натяжения позволяет узнать, что поверхностное натяжение в основном зависит от сил притяжения между частицами внутри данной жидкости, а также от газа, твердого тела или жидкости, находящихся в контакте с ним.

Важнейшей энергетической характеристикой поверхностного натяжения является коэффициент поверхностного натяжения, благодаря которому стало возможным определить не только энергетические характеристики поверхности раздела сред, но и физико-химические.

Также важной характеристикой является работа адгезии, которая характерна для систем «конденсированное вещество – газ». Коэффициент работы адгезии позволяет узнать энергетическое состояние приповерхностных молекул.

Изучение характера поверхностей важно для многих промышленных и научных отраслей. Знание краевого угла смачиваемости и поверхностного натяжения используют для улучшения пластиковых покрытий. Пластмассы обладают сравнительно низкой свободной поверхностной энергией и, соответственно, низкой межфазной адгезией при склеивании, нанесении покрытий и печати, требующих увеличения свободной энергии и уменьшения поверхностного натяжения жидкого покрывающего вещества. Для оптимизации этих процессов используют приборы, предназначенные для измерения поверхностного натяжения (тензиометры), и краевого угла смачивания. Полученные данные используют для обеспечения склеивания пластмасс, например, в автомобильной промышленности или при производстве упаковочных материалов, для печати на пленках, покраски полимеров и т. д.

В сфере производства изделий из стекла однородность, долговременную стабильность и достигнутый эффект покрытия также контролируют измерением краевого угла смачивания. Равномерное и правильно подготовленное к нанесению покрытий стеклянное изделие должно иметь одинаковый угол смачивания на всей площади поверхности. Так, для автомобильных стекол, очковых линз, душевых стенок особенно важно качественное нанесение водоотталкивающего покрытия. Кроме того, широко используются покрытия, защищающие от воздействия ударов, колебаний температур и ультрафиолетового излучения.

Измерение угла смачиваемости играет существенную роль в разработке и обеспечении качества фармацевтических препаратов и биосовместимых медицинских изделий, таких как костные и зубные протезы. Фармацевтически активные ингредиенты должны вводиться в организм биодоступным образом — в форме, которая гарантирует их

транспортировку к месту, где они должны действовать, и резорбцию. Физико-химические свойства поверхности раздела влияют на растворимость таблеток и эмульсионную стабильность мазей.

Поверхность раздела фаз - поверхность, разделяющая две фазы вещества, каждая из которых может быть твердой, жидкой или газообразной. Поверхность раздела фаз не является геометрической поверхностью. Она представляет собой тонкий слой, свойства которого отличаются от свойств объемного материала по обе стороны. Обычная поверхность раздела — это поверхность между массой воды и воздухом, который проявляет такие свойства, как поверхностное натяжение, благодаря которому поверхность действует как натянутая эластичная мембрана. Межфазные эффекты, или процессы, происходящие на границах раздела, включают испарение жидкостей, действие детергентов и химических катализаторов, адсорбцию газов на металлах. Если говорят о системах жидкость – газ и жидкость – жидкость, то применяют термины «поверхностное натяжение» и «межфазное натяжение».

Отсюда вытекает понятие поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение - свойство поверхности жидкости, проявляющееся в том, что она ведет себя как растянутая эластичная мембрана. Это явление можно наблюдать в почти сферической форме мелких капель жидкости и мыльных пузырей. Благодаря этому свойству некоторые насекомые могут стоять на поверхности воды.

Поверхностное натяжение зависит, главным образом, от сил притяжения между частицами внутри данной жидкости, а также от газа, твердого тела или жидкости, находящихся в контакте с ними. Молекулы в капле воды, например, слабо притягиваются друг к другу. Молекулы воды внутри капли можно рассматривать как одинаково притягиваемые во всех направлениях окружающими молекулами. Однако, если бы поверхностные молекулы можно было бы немного сместить наружу от поверхности, они бы притянулись обратно соседними молекулами. Энергию, ответственную за явление поверхностного натяжения, можно рассматривать как приблизительно эквивалентную работе или энергии, необходимой для удаления поверхностного слоя молекул на единицу площади. Поэтому поверхностное натяжение может быть выражено в единицах энергии (джоулях) на единицу площади (квадратный метр). Вода имеет поверхностное натяжение 0,07275 Дж на квадратный метр при температуре 20 ° С. Для сравнения, органические жидкости, такие как бензол и спирты, имеют более низкое поверхностное натяжение, тогда как ртуть имеет более высокое поверхностное натяжение. Повышение температуры снижает результирующую силу притяжения между молекулами и, следовательно, уменьшает поверхностное натяжение.

СУЩНОСТЬ МЕТОДА ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ

Метод лежащей капли часто используется для прямых измерений краевого угла смачивания для определения предпочтительного смачивания данного твердого тела маслом и водой. Для этого теста необходима гладкая однородная поверхность; полированная кварцевая поверхность обычно используется для измерения краевого угла смачивания систем вода–нефть.

Можно использовать две процедуры: процедура, при которой твердая пластина подвешивается горизонтально под поверхностью прозрачного (или очищенного) масла, а на твердое тело помещается капля воды. Делается фотография системы для точного измерения контактного угла. По правилам краевой угол измеряется через более плотную среду. С одной стороны капля подсвечивается, а на противоположной стороне расположена видеокамера, которая записывает изображение капли.

Изображение капли передается на ПК и отображается на мониторе, после чего производится расчет краевого угла, поверхностной энергии и поверхностного натяжения в среде программного обеспечения прибора.

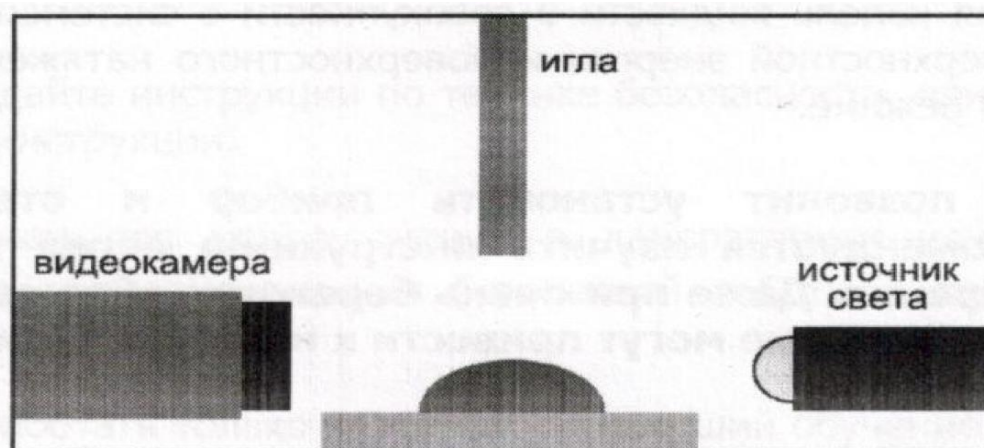


Рисунок 1 – Схема определения краевого угла на Krüss DSA100E

Статический метод не является абсолютно достоверным, так как при нем размер капли не меняется в течение всего измерения, однако это не означает, что угол контакта всегда остается постоянным.

Измерение же **динамического контактного угла** сопровождается изменением объема капли с постоянной скоростью. Таким методом описываются процессы, происходящие на границе раздела «твердое тело – жидкость».

В данной лабораторной работе краевой угол смачивания измеряется **статическим методом лежащей капли**.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

1. Прибор для измерения краевого угла смачивания Krüss DSA100E;
2. Образец исследуемой поверхности (пленки на основе желатина, поливинилхлорида, полиэтилентерефталата и т.д);
3. Смачивающая жидкость (вода, этиловый спирт, диметилформамид и т.д.).

ОПИСАНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО ПРИБОРА

Прибор Krüss DSA100E – это multifunctional устройство, которое служит для изучения различных поверхностей и определения угла поверхностного натяжения, в том числе. Все исследования проводятся в автоматическом режиме по определенной программе. Сущность работы устройства заключается в измерении геометрических параметров капли жидкости на поверхности материала. Все расчеты проводятся на персональном компьютере при помощи специального программного обеспечения.

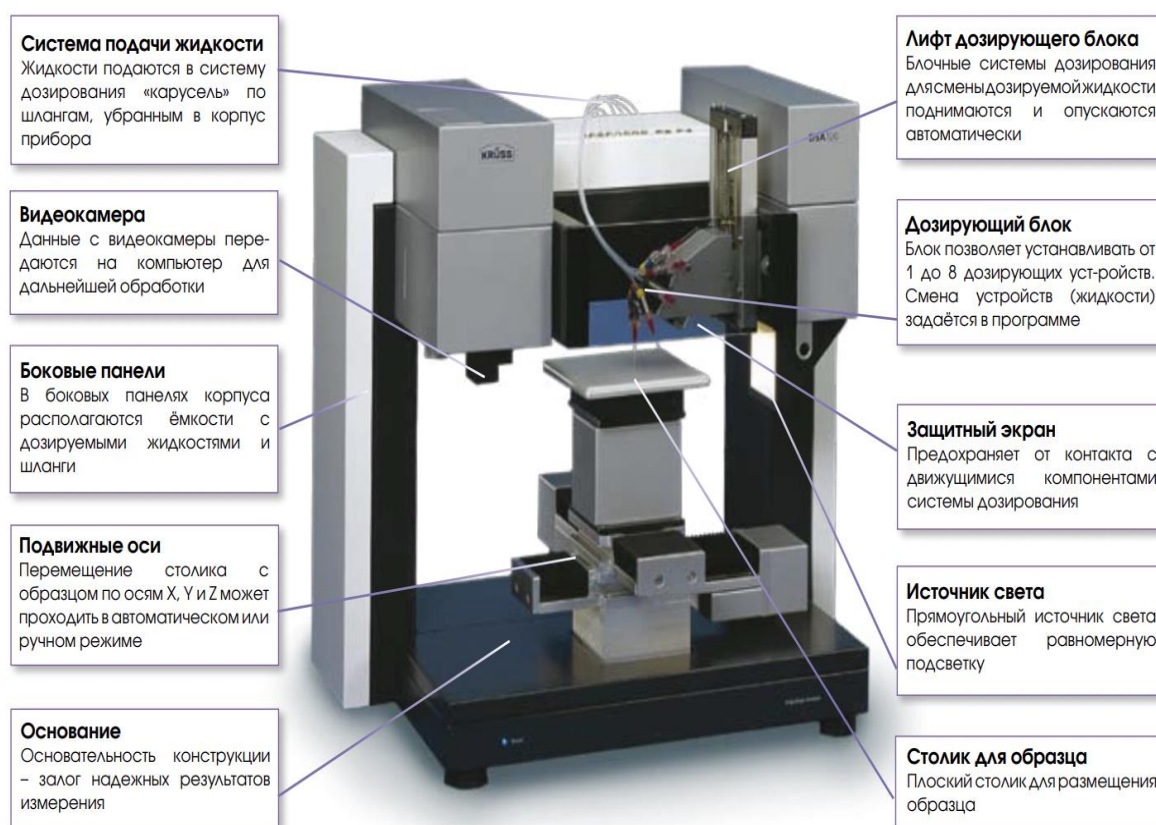


Рисунок 2 – Стандартная конфигурация Krüss DSA100E

Стандартная комплектация прибора (рисунок 2) включает: **(1)** ручную или управляемую программой систему дозирования; **(2)** видеосистему с камерой, оптической системой, источником света; **(3)** мобильные оси координат X, Y, Z или вращающийся рифленый столик (рисунок 2) Видеокамера позволяет снимать изображения капель и передавать их на ПК для автоматического расчета и анализа в среде программного обеспечения ADVANCE. Источник света, имеющий прямоугольную форму, способствует уменьшению количества бликов и улучшению качества изображения. Параметры съемки, в числе которых интенсивность подаваемого света, яркость изображения, резкость и увеличение, регулируются пользователем в среде программного обеспечения.

Для снижения вероятности поломки системы и обеспечения безопасной работы оператора дозирующая система прикрыта защитным прозрачным экраном. Система дозирования может быть как с ручным, так и с автоматическим управлением, а также типа «карусель», которая позволяет закрепить до 4 игл с подведенными шлангами для жидкостей, что позволяет измерить смачиваемость поверхности различными жидкостями в одних и тех же точках по заданному шаблону.

Очень внимательно нужно относиться к исследуемым жидкостям, поскольку комплектующие Krüss DSA100E не устойчивы к воздействию кислот, щелочей или органических растворителей, поэтому при использовании, например, окрашенных, вязких или клейких веществ, предпочтительно использование системы ручного дозирования и одноразовых пластиковых шприцов.

Таблица 1 – Метрологические и технические характеристики Krüss DSA100E

Диапазон измерений краевого угла, ... °	1...180
Дискретность результатов измерений угла, ... °	± 0,1
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений краевого угла, ... °	± 0,3
Диапазон межфазного натяжения, мН/м	0,01...1000
Разрешение межфазного натяжения, мН/м	0,01
Максимальный размер образца (длина × ширина × высота), мм	300 × ∞ × 150
Рабочие температуры, °C	– 60...+ 400
Габаритные размеры (длина × ширина × высота), мм	380 × 620 × 610
Масса, кг	35... 45
Напряжение питания, В	100... 240

Частота сети, Гц	50
Условия эксплуатации: Температура окружающего воздуха, °C Относительная влажность при 20°C, %	15... 25 0... 80
Вероятность безотказной работы за 1000 ч	0,92
Средний срок службы, лет, не менее	5
Методы измерения: Метод лежащей капли (краевой угол) Метод висящей капли (поверхностное натяжение) Расчет свободной энергии поверхности (8 методов) Метод отраженного света ODM/EDM-реология	Да Да Да Опционально Опционально

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

I. Включение прибора и запуск программы

Прежде чем приступать к проведению эксперимента, ознакомьтесь с сущностью метода, описанием принципа действия прибора и порядком выполнения измерений.

(1) Осмотрите прибор: убедитесь, что отсутствуют внешние повреждения, и все комплектующие подключены верно.

При обнаружении неисправностей в работе прибора или отсутствии каких-либо комплектующих необходимо немедленно обратиться к лаборанту или преподавателю!

(2) Включите прибор с помощью переключателя на задней панели. Поместите исследуемый образец поверхности на предметный столик, закрепив его с помощью зажимов.

(3) Включите компьютер и запустите программу ADVANCE, кликнув дважды по соответствующей иконке на рабочем столе или выбрав программу из меню запуска.

(4) На главной странице программы выберите метод измерения «Лежащая капля» («Sessile drop») из перечня, далее выберете шаблон «Лежащая капля» («Sessile drop») и нажмите кнопку «Создание нового измерения».

(5) В открывшемся рабочем окне в разделе «Окружающая среда» («Environment») установите температурный режим. Для этого в выпадающем списке выберите ручной режим («Manual»), введите значение температуры в помещении, предварительно измеренной термометром.

(6) В разделе «Режим дозирования» («Configure dosing») выберите ручной режим («Manual syringe [Manual]») из выпадающего списка, а также используемую смачивающую жидкость — воду (water) в соответствующей графе «Substance».

(7) Отслеживая изображение в разделе «Живое изображение» («Live view»), отрегулируйте положение предметного столика регулятором на его основании.

(8) В разделе «Шприц и дозирование» («Syringe & dosing») плавно опустите или поднимите иглу с помощью ползунка так, чтобы в кадре была хорошо видна исследуемая поверхность и край иглы.

Следите за тем, чтобы игла не касалась предметного столика!

(9) В разделе «Живое изображение» («Live view»), пользуясь ползунками в блоке настроек, отрегулируйте основные параметры изображения: яркость, контраст, приближение и резкость, чтобы картинка была четкой, и игла хорошо различалась.

(10) После настройки камеры откалибруйте изображение по игле с помощью специальной линейки, установив её в ручном режиме по диаметру иглы. Нажмите на кнопку «Калибровка».

(11) Убедитесь, что края поверхности полностью прилегают к предметному столику. Вручную установите базовую линию по верхнему краю поверхности. Рекомендуется задать определенную «область интересов», чтобы капля, оставленная на кончике иглы, или неровности поверхности не влияли на измерения.

II. Проведение измерений

(1) Используя шприц, вручную нанесите каплю на исследуемый образец, расположенный на предметном столике.

(2) Проанализируйте изображение, выводимое на экран. При необходимости повторно настройте соответствующие параметры для улучшения качества картинки.

Обратите внимание на цвет линий, ограничивающих краевой угол и форму капли. При верной калибровке линии должны быть зелёными. Красные линии свидетельствуют о плохо откалиброванной игле.

(3) Если изображение удовлетворяет всем требованиям, запишите результаты измерений нажатием на специальную кнопку в правом нижнем углу экрана. Произведите не менее 15 измерений.

(4) После записи измерений сверните рабочее окно и нажать на стрелку, расположенную по центру в нижней части экрана.

(5) В сводной таблице 2 выберите значение краевого угла, максимально приближенное к среднему значению массива данных, и сохраните относящееся к нему изображение нажатием на значок дискеты в верхней части окна.

При необходимости исключите из таблицы строки с измерениями, значения которых являются статистическим выбросом.

(6) Экспортируйте в MS Excel данные сохраненных измерений и график изменения значений краевого угла смачивания (КУС) капли от времени.

Таблица 2 – Результаты измерений краевого угла смачивания

№ п.п.	Краевой угол смачивания, левый, °	Краевой угол смачивания, правый, °	Объем капли, мл	Температура, °С

(7) Заполните таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты измерений краевого угла смачивания для различных жидкостей и поверхностей

Температура измерений, °С;
Объем капли, мл

№ п.п.	Исследуемая жидкость	Исследуемая поверхность	Средний КУС, °	Температура,

(8) Сравните значения краевого угла смачивания с 90° и сделайте вывод о характере смачиваемости поверхности (гидрофильности или гидрофобности).

ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ

Отчет о лабораторной работе выполняется на листах формата А4 и включает титульный лист, цель работы, задачи, перечень необходимого оборудования, его технические характеристики, а также сохраненные изображения капель и оформленные в Excel данные таблиц и графиков.

В выводах о проделанной работе обозначаются основные методы исследования, приводится анализ полученных результатов, на основе которого оценивается характер поверхности исследуемых образцов: гидрофильность/гидрофобность и, соответственно, полнота выполнения поставленных задач. В случае расхождения экспериментальных данных с известными теоретическими закономерностями необходимо объяснить возможные несоответствия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия/ Издательство Лань. - 2020. 7-е изд. - 336 с.
2. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания.– М.: Химия, 1976.– 232с.
3. Прибор для измерения краевого угла DSA100, Тирит: https://tirit.org/kruss/dsa_100.php
4. Мяленко Д.М. Исследование краевого угла смачивания полиэтиленовой пленки, модифицированной органическими и неорганическими компонентами/ Д.М. Мяленко, П.Г. Михайленко // Международный научно-исследовательский журнал.- 2020. - №12 (102). - URL: <https://research-journal.org/archive/12-102-2020-december/issledovanie-kraevogo-ugla-smachivaniya-polietilenovoj-plenki-modificirovannoj-organicheskimi-i-neorganicheskimi-komponentami>
5. Drop Shape Analyzer Krüss DSA100E, Krüss Scientific: <https://www.kruss-scientific.com/en/products-services/products/dsa100e>
6. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / С.Моррисон . М.: Мир. 1980. 488 с.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое краевой угол смачивания?
2. Чем характеризуется смачивание?
3. Что такое силы поверхностного и межфазного натяжения? Коэффициент поверхностного натяжения?
4. Каким образом можно определить свободную энергию поверхности?
5. От каких факторов зависит степень смачиваемости поверхности?
6. Чему равен КУС при несмачивании?
7. Перечислите методы для измерения краевого угла смачивания лежащей капли?
8. Что такое гидрофильные и гидрофобные поверхности?
9. Приведите примеры лиофобных и лиофильных поверхностей.
10. При каких условиях стоит применять систему ручного дозирования?
11. При каких условиях стоит применять одноразовые пластиковые шприцы?
12. Расскажите о принципе метода лежащей капли?
13. Чем объяснить, что краевой угол смачивания изменяется в течение всего времени измерения?
14. Перечислите основные части прибора Krüss DSA100E.
15. Перечислите методы определения смачиваемости поверхности.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ЦЕЛЬЮ работы является определение средневязкостной молекулярной массы полимера $\overline{M}_\eta$, используя уравнение Марка-Куна-Хувинка.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: растворы полимеров различной концентрации.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Изучить методики измерения вязкости полимерных растворов капиллярными методами.
2. Определить значения вязкости водных растворов полимера различной концентрации.
3. Рассчитать молекулярную массу полимера (поливинилового спирта, полиэтиленоксида и т.д.) на основе реологических измерений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Поливиниловый спирт (ПВС) – полимер искусственного происхождения, используемый в основном для обработки текстиля и бумаги. ПВС относится к термопластичным полимерам, т.е. к полимерным материалам, которые способны без изменения своей химической структуры к многократным и обратимым циклам расплав – охлаждение, в отличие от реактопластов.

ПВС уникален среди полимеров тем, что он не образуется в реакциях полимеризации из однозвенных молекул-предшественников, известных как мономеры, а получается в результате полимер-аналогичных реакций. Полимер получают путем гидролиза или алкоголиза ацетатных групп поливинилацетата (ПВА) в спиртовом растворе, таком как метанол, или обработкой его щелочью, таким как гидроксид натрия. В результате реакции ацетатные группы в макромолекулах ПВА замещаются на гидроксильные без нарушения их длинноцепочечной структуры. Химическая структура образующихся повторяющихся звеньев винилового спирта:

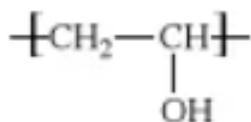
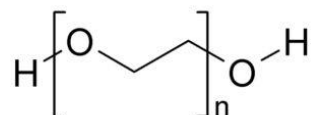


Рисунок 3 – Химическая структура ПВС

Полиэтиленоксид (ПЭО) или полиоксиэтилен – синтетический полимер, применяемый в зависимости от его молекулярной массы в различных областях науки и техники, в качестве загустителей, умягчителей, флокулянтов и коагулянтов, связующих, антистатических агентов и т.д., хорошо перерабатываемый как каландрованием, так и литьем и экструзией.

Химическая формула ПЭО следующая:

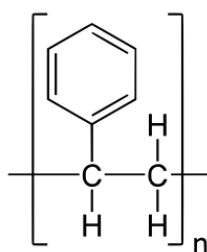


Но в основном ПЭО используется при производстве полиуретанов, для улучшения физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов. Нити и пленки на основе высокомолекулярного полиэтиленоксида обладают хорошей маслостойкостью, но при влажности окружающей среды выше 90%, свойства резко ухудшаются.

Водорастворимые материалы на основе ПЭО широко используют для производства агрохимикатов, пищевой упаковки и т. д.

Полистирол (ПС) – синтетический полимер, термопластик, обладающий превосходными диэлектрическими свойствами, влаго- и морозостойкостью (устойчив до – 40 °С), однако низкой механической прочностью и химостойкостью (устойчив в разбавленных кислотах, спиртах и щелочах). ПС представляет собой жесткий, но хрупкий аморфный полимер с

Формула полистирола представлена ниже:

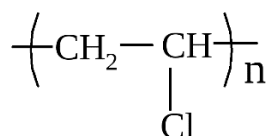


ПС хорошо перерабатывается, обладает низкой степенью усадки при литье, невысокой стоимостью, поэтому находит применение в широчайшем спектре материалов, используемых при производстве игрушек, упаковки, медицинском оборудовании, облицовочных и декоративных материалов, строительстве и т.д.

Поливинилхлорид (ПВХ) – синтетический термопластичный полимер, который по объему производства занимает третье место в мире. ПВХ

устойчив к водным растворам кислот, щелочей, бензину, керосину, спиртам и т.д., однако, хорошо в дихлорэтаноле и нитробензоле.

Структурная формула ПВХ:



ПВХ имеет низкую теплостойкость, одновременно при переработке выше 100 °С разрушаясь, с выделением хлористого водорода, поэтому большинство изделий из ПВХ представляют собой композиты, состоящие, кроме самого полимера, из активаторов, стабилизаторов, пластификаторов и т.д. для расширения области переработки.

Условно от доли применяемого пластификатора ПВХ можно разделить на пластикат (мягкий, пластифицированный) и винипласт (жесткий, непластифицированный) поливинилхлорид.

Именно поэтому ПВХ находит применение в различных областях, в частности, при производстве упаковки, стендов, оборудования, тары, посуды и т.д., а также изделий для медицины, строительства и т.п.

Методы определения вязкости полимерных растворов

Вискозиметр – прибор, с помощью которого определяют вязкость исследуемой жидкости. Существует несколько методов измерения вязкости, поскольку этот параметр является одним из основных характеристик полимерных растворов и расплавов во многих областях, таких как химическая и фармацевтическая промышленности, нефтегазовая отрасль и т. д.

К наиболее широко используемым методам можно отнести: капиллярный метод, основанный на законе Пуазейля, метод падающего шарика, основанный на законе Стокса и метод определения вязкости на ротационном вискозиметре, основанный на течении Тейлора.

Капиллярный метод. Капиллярный вискозиметр представляет собой наиболее распространенный тип вискозиметра, который обычно просто называют вискозиметром Оствальда. Вискозиметр имеет форму U-образной трубки (рисунок 4). Как видно из рисунка 4, плечо а имеет две метки А и В, между которыми и определяют с помощью секундомера время истечения жидкости. Чем больше время истечения жидкостей между двумя метками, тем больше кинематическая вязкость раствора.

Для проведения эксперимента в плечо б наливают рассчитанное количество исследуемого раствора, затем поднимают его с помощью резиновой груши в плечо а, выше метки А и отмеряют время, в течение

которого уровень жидкости, опускаясь под действием силы тяжести, опускается в левом плече от метки А до метки В.

Таким образом, полученная кинематическая вязкость, зная удельный вес вещества, легко переводится в динамическую вязкость.

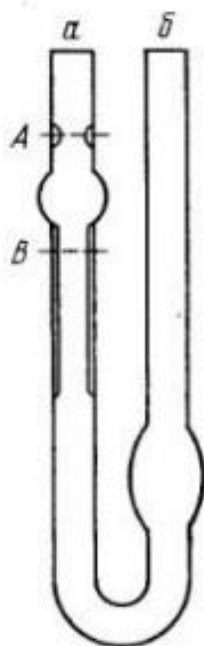
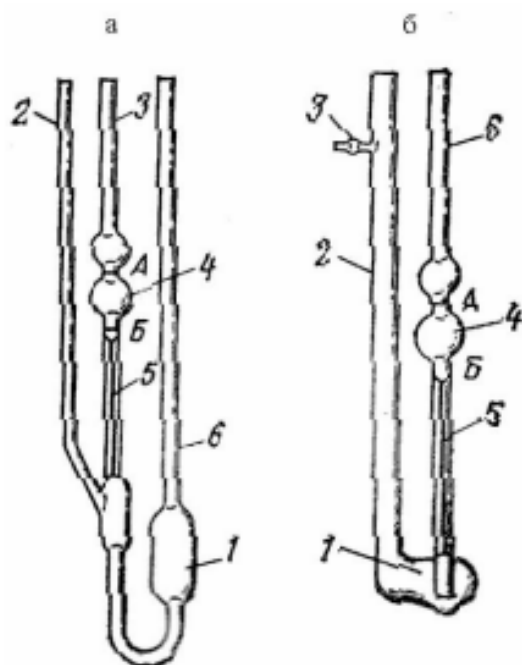


Рисунок 4 – Вискозиметр Оствальда



Вискозиметры
Уббеллоде (а) и ВПЖ-2 (б)
а: 1 – резервуар; 2,3,6 – трубки;
4 – измерительный шарик;
5 – капилляр; А,В – метки;
б: 1 – резервуар; 2,3 – трубки;
4 – измерительный шарик;
5 – капилляр; А,В – метки

Рисунок 5 – Вискозиметры Уббеллоде (а) и ВПЖ-2 (б)

На рисунке 5 можно ознакомиться с принципом работы Уббелюде и ВПЖ – 2. Принцип работы этих двух вискозиметров также основан на капиллярном методе и определяется временем истечения исследуемой жидкости при постоянной температуре и давлении, что позволяет сразу определять динамическую вязкость.

К преимуществам капиллярного метода определения вязкости жидкостей можно отнести простоту метода и технической доступности проведения экспериментов.

Метод падающего шарика. Сущность метода падающего шарика заключается в определении скорости свободного падения в жидкости шарика, у которого заранее известны его геометрические размеры и масса. Поскольку измерение вязкости таким способом возможно только при ламинарном течении жидкости, чтобы не возникало турбулентного движения, скорость падения шарика необходимо контролировать, то есть она не должна быть слишком большой. Один из видов шарикового вискозиметра представлен на рисунке 6, принцип действия которого заключается в том, что скорость падающего или перемещающегося по наклонной трубке шарика определяется скоростью течения жидкости между ним и внутренней поверхностью трубки. Сопротивление, которое испытывает шарик, определяется по закону Стокса.

В современных видах шариковых вискозиметров, оснащенных термостатирующей рубашкой и предназначенных для определения вязкости при повышенных температурах и давлениях, шарик заменен на поршень. Прежде всего такие вискозиметры применяются в нефтегазовой отрасли.

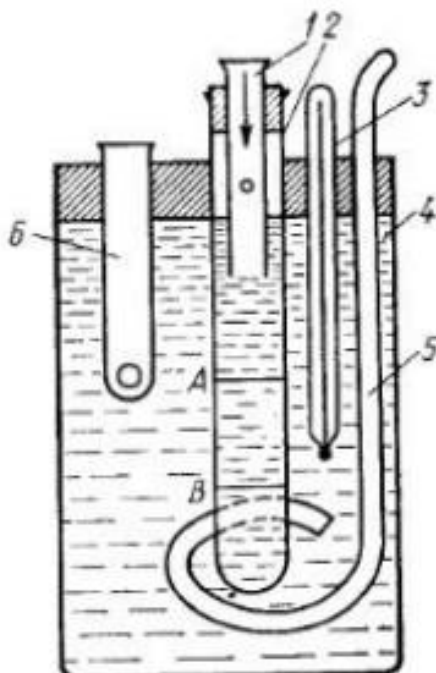


Рисунок 6 –Шариковый вискозиметр

К преимуществам метода падающего шарика можно отнести возможность калибровки прибора и проведение экспериментов при повышенных температурах и давлении, широкий диапазон измерения вязкости и т.д.

Метод определения вязкости ротационным вискозиметром

Сущность ротационного вискозиметра заключается в том, что твердое тело, называемое цилиндром или шпинделем, осуществляет вращательное погружение в жидкость, вязкость которой должна быть измерена [1], т.е. один из цилиндров вращается, а второй остается неподвижным. Вязкость определяется путем измерения крутящего момента на вертикальном валу, вращающем шпиндель.

Ротационный вискозиметр имеет ряд преимуществ перед другими, поскольку позволяет моделировать поведение жидкости в реальных технологических процессах.

В общем случае принцип действия вискозиметров состоит в следующем: либо жидкость остается неподвижной, а объект движется сквозь нее, либо объект остается неподвижным, а жидкость движется мимо него. Сопротивление, вызванное относительным движением жидкости и поверхности, является мерой вязкости.

Микрофлюидная реометрия. Микрофлюидная реометрия - относительно новый реологический метод, тесно связанный с капиллярной реометрией. Он особенно актуален для характеристики низковязких полимерных растворов при сверхвысоких скоростях сдвига, превышающих 10^6 с^{-1} , и находит практическое применение при анализе напитков, струйных красок, средств личной гигиены и других видов материалов, когда ротационная реометрия может быть менее подходящей. По сравнению с ротационной реометрией микрофлюидная реометрия более чувствительно дифференцирует образцы низкой вязкости и позволяет проводить испытания в условиях более высокой скорости сдвига.

При микрожидкостной реометрии образец вытесняется в микрожидкостный канал и измеряется результирующий перепад давления. Микроэлектромеханическая система (МЭМС) датчики давления, встроенные в канал, используются для определения перепада давления с высокой степенью точности, и для точного измерения требуется только небольшое количество образца.

Особое преимущество микрофлюидной реометрии заключается в том, что она может быть использована для изучения кажущейся экстенсionalной реологии, поведения жидкости при растяжении, используя прямоугольный микрофлюидный канал с параболическим сжатием, который ускоряет и расширяет жидкость через сжатие.

Кроме динамической вязкости, также широко используются относительная, удельная, характеристическая и др. виды вязкости. При этом виды вязкости связаны между собой.

Вид вязкости	Определение	Формула
Относительная ($\eta_{\text{отн.}}$)	это величина, равная отношению вязкости раствора полимера (η_i) к вязкости растворителя (η_0) при одинаковых условиях	$\eta_{\text{отн}} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (1)$ τ - время истечения измеряемого раствора, τ_0 – время истечения растворителя
Удельная ($\eta_{\text{уд}}$)	отношение разности вязкостей раствора и растворителя	$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1 \quad (2)$
Приведенная ($\eta_{\text{пр}}$)	отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации	$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \quad (3)$
Характеристическая [η]	предельное значение приведенной вязкости при концентрации раствора, близкой к нулю	$\lim \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \right)_{C \rightarrow 0} \quad (4)$

Характеристическую вязкость чаще всего определяют с помощью метода графической экстраполяции: по оси ОУ откладывают значения $\eta_{\text{уд}}/C$ или логарифмического значения $\ln \eta_{\text{отн}}/C$, по оси ОХ – значения определяемых концентраций раствора полимера, экстраполяцией определяют точку пересечения прямых с осью ОУ и находят значение приведенной вязкости, см. рисунке 7.

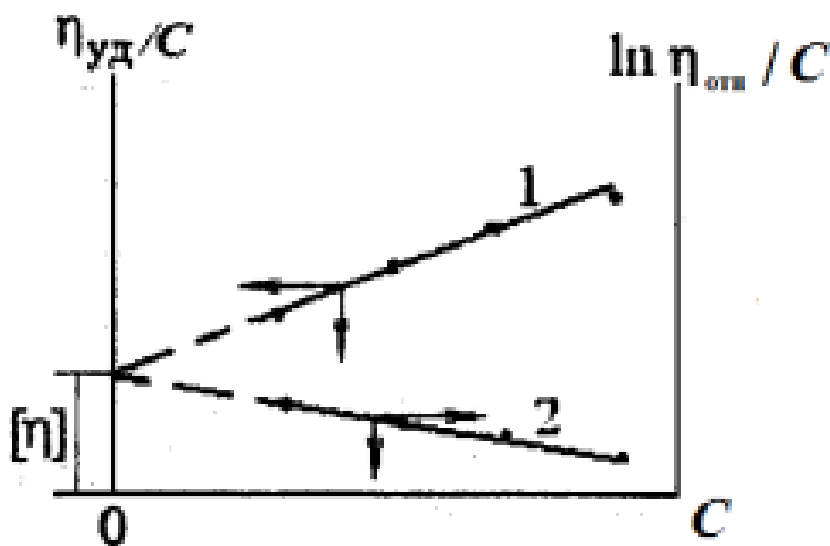


Рисунок 7 – Определение значения характеристической вязкости методом графической экстраполяции

Ее можно получить с помощью уравнения Марка-Куна-Хаувинка, которое и связывает эти два параметра через две константы K и α , зависящие от природы полимера, типа растворителя и температуры окружающей среды:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (5)$$

где K – константа, зависящая от системы полимер-растворитель, полидисперсности, разветвленности, тактичности полимера, температуры и др. факторов; α – константа, значение которой характеризует форму и гибкость макромолекулярной цепи в растворе.

Предел значений константы α варьируется от 0,5 до 2 в зависимости от температуры, конформации полимерного клубка и термодинамического сродства растворителя к полимеру, однако обычно находится в диапазоне величин $0,6 \div 0,8$, и принимает значение $\alpha = 0,5$ для статистического макромолекулярного клубка в так называемых θ -растворителях – в идеальных растворах, где существуют достаточно плотные полимерные клубки, не проницаемые для молекул растворителя, и $\alpha = 2$ для абсолютно жестких палочек, например синтетических полипептидов $\alpha = 1,7$.

Так для, например, эфиров целлюлозы $\alpha = 0,9 \div 1,1$, что соответствует жесткоцепному полимеру в хорошем растворителе – ацетоне. Таким образом увеличение значения α свидетельствует повышению качества растворителя и увеличения термодинамического сродства полимер – растворитель, вследствие чего макромолекулярные клубки становятся рыхлыми и набухают.

Значения константы K обычно варьируются в диапазоне $10^{-2} \div 10^{-5}$.

Стоит отметить, что представленное уравнение применяется для разбавленных растворов полимеров, для которых концентрация полимера не превышает $1/[\eta]$. Вискозиметрический метод – наиболее простой и доступный метод определения молекулярной массы полимера. Метод является косвенным и требует знания констант K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка, выражающем зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы.

Поскольку константы зависят от многих параметров, то чаще всего используют таблицы значений K и α , представленные в различных химических справочниках по характеристикам полимеров в стандартизованных условиях (температура, растворитель). Некоторые значения констант K и α приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Константы K и a в уравнении Марка-Хаувинка

Значения констант K и a в уравнении $[\eta] = KM^a$

Полимер	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^4$	a	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72	1,2-540
		25	2,70	0,66	1,0-2000
	Толуол	25	1,70	0,69	3,0-1700
Полиэтилен	Декалин	70	6,80	0,68	до 200
		135	4,60	0,73	25,0-640
	Ксилол	105	1,76	0,83	11,2-180
Полипропилен	Декалин	135	1,58	0,77	20,0-400
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,14	1,00	30,0-125
		25	0,11	1,00	16,6-138
Полиметилакрилат	Бензол	30	0,45	0,78	70,0-1600
	Толуол	30	3,11	0,58	51,5-473
	Хлороформ	30	3,22	0,68	51,5-473
	Этилацетат	30	3,68	0,62	38,1-455
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,47	0,77	70,0-6300
	Хлороформ	20	0,60	0,79	20,0-8000
Полибутилакрилат	Ацетон	25	0,72	0,75	50,0-300
Полибутилметакрилат	Метилэтилкетон	23	0,16	0,81	300-2600
Полиакриламид	Вода	25	0,63	0,80	10,0-5000
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	3,92	0,75	28,0-1000
Поливинилацетат	Ацетон	20	0,99	0,75	45,0-420
	Бензол	30	5,63	0,62	26,0-860
Поливиниловый спирт	Вода	25	3,00	0,50	8,5-1700
Полиформальдегид	Диметилформамид	150	4,40	0,66	89,0-285
Полиэтиленоксид	Вода	30	1,25	0,78	100-1000
Поликапроамид	Крезол	25	32,00	0,62	0,5-5,0
Ацетат целлюлозы	Ацетон	25	0,19	1,03	11-130

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

1. Поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленоксид (ПЭО) или др. полимер
2. Вода дистиллированная или другой выданный растворитель (ацетон, толуол и т.д.);
2. Мерные колбы на 50 мл;
3. Химический стакан на 100 мл и 200 мл;
4. Весы аналитические;
5. Секундомер (на мобильном телефоне);
6. Стеклопалочка;
7. Термостат водяной;
8. Лабораторная груша;
9. Вискозиметр Оствальда.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получите исследуемую систему полимер – растворитель и ее концентрацию у преподавателя. Приготовьте полимерные растворы различной концентрации от 0,5 до 5 мас.% или получите готовый раствор известной концентрации у преподавателя.

2. Навеску водорастворимого полимера, например ПВС растворите в дистиллированной воде, нагретой до 70-80°C на водяной бане. Полученный раствор тщательно перемешайте и остудите.

3. *Далее необходимо приготовить вискозиметр для определения вязкости растворов.* Для этого в чистый вискозиметр, закрепленный на штативе выше измерительного шарика, через широкое плечо налейте 10–15 мл выбранного чистого растворителя (воды, толуола, ацетона и т.д.). Поднимите с помощью груши растворитель выше метки и выдавите жидкость обратно. Повторите процедуру 2–3 раза для смачивания растворителем внутренней поверхности капилляра.

4. *Определение времени истечения растворителя.* Для этого отберите 10–15 мл растворителя и также залейте в широкое плечо, поднимите жидкость выше метки А, и при свободном течении растворителя фиксируйте с помощью секундомера время прохождения жидкости между метками А и В: при прохождении жидкости метки А включите секундомер, прохождении В – выключите. Повторите эксперимент 3 раза, затем рассчитайте среднеарифметическое значение, τ_0 . Считается, что расхождение в экспериментах не должно превышать 0,3–0,4 с. Полученные экспериментальные данные внесите в таблицу 2.

5. *Определение времени истечения раствора полимера.* Для этого необходимо повторить процедуру, описанную в п. 3, но уже с раствором полимера концентрацией C_1 (г/дл). Далее повторите процедуру определения времени истечения растворителя, описанную в п. 4, но с использованием данного полимерного раствора. Полученные экспериментальные данные внесите в таблицу 3.

6. Затем проведите цикл последовательного разбавления исходного раствора полимера. Последовательности разбавления уточните у преподавателя. Необходимо приготовить не менее 3–5 растворов методом разбавления. Концентрация полученных полимерных растворов (C_i) определите по формуле 1.6

Концентрацию получаемых растворов C_i рассчитайте по формуле:

$$C_i = \frac{V_i \cdot C_{нач.}}{50} \quad (1.6)$$

где $C_{нач.}$ – концентрация исходного полимерного раствора, г/дл; V_i – объем аликвоты исходного раствора, взятого для разбавления, мл; 50 – объем мерной колбы для приготовления разбавленных растворов, мл.

Результаты полученных экспериментальных данных вносят в таблицу 3. Аналогично для каждого из полученных полимерных растворов определяют среднеарифметическое значение времени истечения из трёх измерений.

7. Для каждого полученного методом разбавления полимерного раствора повторяем п. 5.

Таблица 5 – Результаты измерений времени истечения растворителя

Время истечения растворителя, с			
τ_1	τ_2	τ_3	Среднеарифметическое значение, τ_0

Таблица 6 – Результаты измерений времени истечения полимерных растворов

Концентрация, г/дл	Время истечения, с			
	τ_1	τ_2	τ_3	Среднеарифметическое значение, τ_0
C_1				
C_2				
.....				

8. *Отмывка вискозиметра.* После проведения лабораторной работы необходимо отмыть вискозиметр, для этого необходимо вылить исследуемые растворы из него и залить дистиллированной водой, повторяя п. 3. Затем удалить полученную жидкость и опять налить дистиллированную воду, повторяя это несколько раз, до тех пор, пока не будет воспроизводиться время истечения чистого растворителя – воды.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. По полученным экспериментальным данным рассчитайте относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкости по формулам 1.1–1.4 соответственно, и полученные результаты внесите в таблицу 7.

2. Для определения характеристической вязкости полимерного раствора постройте график зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}/C$ от концентрации полимера. Экстраполяцией определите точку пересечения построенной прямой с осью ординат при нулевой концентрации, см. рисунок 7.

Таблица 7 – Рассчитанные значения вязкостей

С, г/дл	τ_i , с	Вязкость			
		Относитель- ная	Удельная	Приведённая	Характеристи- ческая

3. По формуле 1.5 рассчитайте средневязкостную молекулярную массу полимера, используя данные для величин K и α , представленные в таблице 1 или в таблице 5. Сравните рассчитанное значение молекулярной массы с табличным значением или озвученным преподавателем.

Таблица 8 – Константы K и α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для некоторых систем полимер – растворитель

Полимер	Растворитель	Температура, °С	$K \cdot 10^4$, дл/г	α	$M \cdot 10^{-3}$
Полистирол	бензол	25	1,18	0,72	
Поливиниловый спирт	Вода	25	5,98	0,63	11 – 190
ПВХ	тетрагидрофуран	25	8,33	0,83	
Желатин	Вода	25	16,6	0,88	30 – 210
ПЭО	Вода	25	2,4	0,73	
Поли-Н-винил-пирролидон	Вода	25	1,4	0,7	

4. По значению α определите термодинамическое сродство указанного растворителя к полимеру при данной температуре.

5. Оформить отчет согласно шаблону, выданному преподавателем

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. –М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
2. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология. Концепции, методы, приложения.- М.: Профессия, 2007. — 560 с.
3. <https://www.britannica.com/science/surface-tension>
4. Виноградов Г. В. Реология полимеров / Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин. – М: Химия. – 1977. – 440с.
5. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/rotational-viscometer>
6. Догадкин Б. А. Химия эластомеров: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов]/ Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. – 1981. – 374 с.
7. Бортников В. Г. Основы технологии переработки пластических масс / В. Г. Бортников. Л. – Химия. – 1983. – 304 с.
8. Бартенев Г.М., Френкель С.Я., Физика полимеров.— Л.: Химия, 1990. – 432 с.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое вязкость растворов?
2. Перечислите основные способы измерения вязкости жидкости.
3. Дайте определение относительной, удельной, приведенной и характеристической вязкости. Как они связаны между собой?
4. Каким методом можно определить молекулярную массу полимеров?
5. Основные способы определения вязкости.
6. Изменение свойств неньютоновских жидкостей в зависимости от вязкости.
7. Как определяется молекулярная масса полимеров вискозиметрическим методом?
8. Чем отличается молекулярная масса полимеров от молекулярной массы низкомолекулярных веществ?
9. Уравнение Марка-Куна-Хаувинка.
10. Какие методы являются наиболее точными для определения вязкости?
11. Зависимость вязкости полимерного раствора от концентрации растворенного вещества.
12. Раскройте понятие скорости деформации сдвига.
13. Какие жидкости являются дилатантными?
14. Какие жидкости являются псевдопластичными?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ПРОЦЕССЕ ДЕГРАДАЦИИ

ЦЕЛЮ работы является изучение деградации биополимерных плёнок при помощи биологического микроскопа Микромед.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: биополимерные пленки, полученные из различных полимеров и растворителей.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Изучить способы деградации полимерных материалов;
2. Изучить морфологию поверхности полимерных пленок до и после их нахождения в почве в естественных условиях.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пластмассы стали неотъемлемой частью повседневной жизни, поскольку используются в самых разных областях применения — упаковке, одежде, автомобильных шинах и многом-многом другом. В то же время, однако, часто желаемые механические и прочностные характеристики, а также устойчивость к воздействиям окружающей среды и другим факторам представляют собой серьезную проблему для экосистемы в целом. Пластиковые отходы все чаще обнаруживаются в океанах, реках и в земле, в основном в результате неправомерных действий человека. Животные и люди употребляют вместе с пищей частицы пластика, которые накапливаются внутри организма, при этом последствия их пока не предвидимы [1]. Требуется переосмысление обществом подходов к получению, переработке и использованию полимерных композиционных материалов для уменьшения дальнейшего попадания пластика в окружающую среду [2].

Поэтому одной из важных задач современности является исследование старения и разработка безопасных способов переработки и деградации полимерных материалов и изделий на их основе.

Под деградацией (или деструкцией) материала понимается процесс разрушения физического объекта под действием различных факторов (биологической среды, тепла, излучения и т.п.), проявляющийся в уменьшении его массы и объема во время этого процесса. В результате этого процесса происходит разрушение макромолекулы и уменьшение молекулярной массы полимера.

Конечно же, оптимальнее было бы иметь такие полимерные материалы, которые во время своей эксплуатации сохраняли бы необходимые свойства в течение всего периода его жизни, а после его завершения деградировали (разрушались) на безопасные вещества для окружающей среды.

Разрушение может быть стимулировано внешними воздействиями, такими как:

- тепло, влажность (развитие микроорганизмов);
- солнечное, особенно ультрафиолетовое облучение;
- плазмообработка;
- воздействие ионной силы растворов и pH среды;
- и другие виды внешнего воздействия.

В связи с этим деструкцию материалов по видам воздействия можно классифицировать на следующие:

- Термическая;
- Био-
- УФ-,
- Плазменная,

- Механодеструкция,
- и т.д.

К механодеструкции можно отнести виды разрушения материала и снижения молекулярной массы полимеров за счет перенапряжения химической связи под действием механического поля.

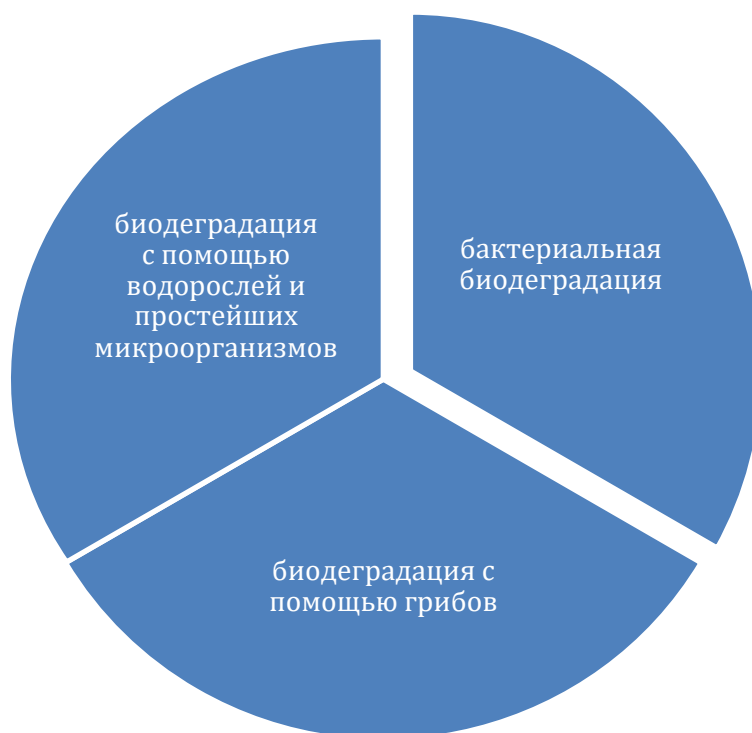
Термическая деструкция говорит о разложении материалов под действием температуры.

Аналогично, плазмодеструкция сопровождается разложением полимера под действием плазмы.

УФ-деструкция основана на разрушении макромолекул под воздействием излучения с образованием радикалов, которые в свою очередь активируют фотоокислительные процессы в полимере.

Биологическая деградация понимается как разложение полимерного материала на углекислый газ, метан, воду, минералы и новую биомассу посредством биологического метаболического процесса [3]. Это достигается за счет ферментативной активности некоторых микроорганизмов, в частности бактерий и грибов, которые сначала колонизируют поверхность пластика и выделяют биопленку из специфических ферментов. Экскретируемые ферменты расщепляют длинные полимерные цепи на короткоцепочечные фрагменты, которые транспортируются с помощью туннельных белков в клеточной стенке внутрь микроорганизма, где они могут метаболизироваться [4].

Именно поэтому один из типов классификации биodeградации по виду микроорганизмов можно представить следующим образом:



Таким образом, биodeградация является результатом ряда физических (нагревание, облучение, механические нагрузки и т.д.), химических (гидролиз, окисление и т.д.) и биохимических (т.е. протекающих с участием ферментов) процессов.

Можно выделить следующие этапы биodeградации:

- Трансформация;
- Фрагментация;
- Минерализация (превращение сложного вещества в самые простые (H_2O , CO_2 , H_2 , NH_3 , CH_4 и т.д.)).

К внешним условиям, способствующим протеканию биodeградации в естественных условиях, прежде всего, относят:



Наиболее благоприятные условия разложения биоматериалов наблюдаются при компостировании. В домашнем компосте, как и в промышленных компостных установках, имеется большое микробное разнообразие с высокой активностью, особенно при хорошем снабжении кислородом и заданной влажности. В последнем случае также имеют место повышенные температуры, которые еще больше способствуют активности микроорганизмов. Водные среды (пресная и морская) проявляют

наименьшую биологическую активность, так как вода обеспечивает сильное разбавление. На свалках биологическое разложение происходит медленнее, в отсутствие кислорода и сильно зависит от режима работы. Процесс биodeградации представлен на рисунке 8.

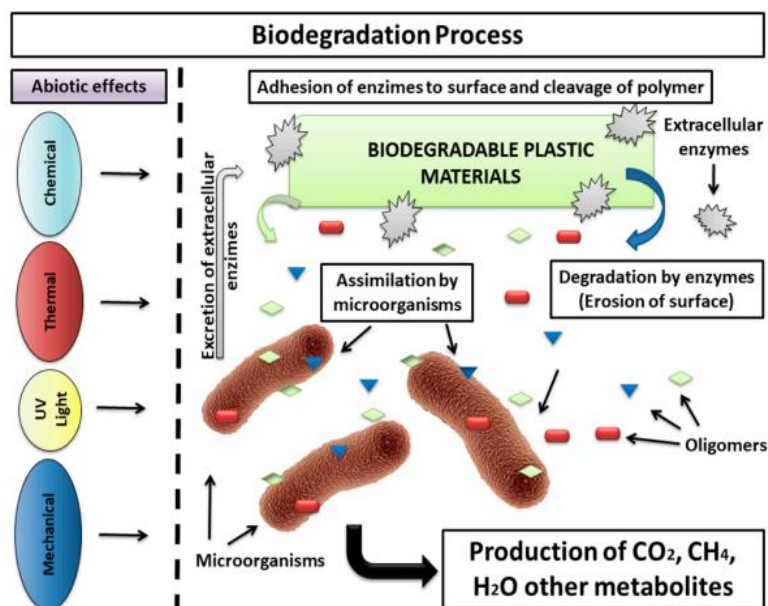


Рисунок 8 – Процесс биологической деградации пластиков [5]

Методы, используемые в настоящее время для оценки биоразлагаемости биополимеров, разнообразны, и зависят от места утилизации пластика: (i) в почве; (ii) в компосте; (iii) в водных системах (рисунок 9). Стоит заметить, что общего метода не существует.

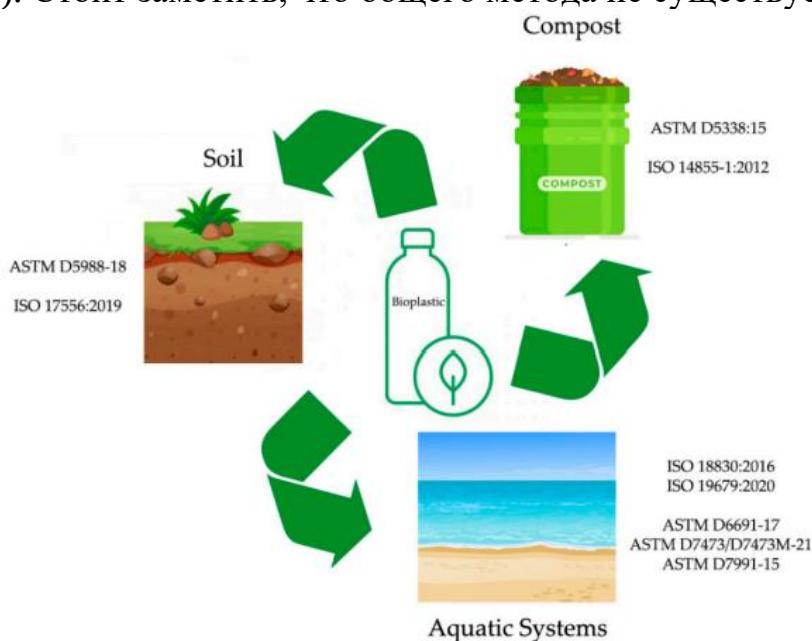


Рисунок 9 – Основные стандарты, принятые для оценки биоразлагаемости биопластиков [5]

В таблице 9 представлены некоторые из используемых в настоящее время методик определения степени деградации полимера.

Стандарт	№ теста	Стадия деградации	Что определяется	Условия определения	Измеряемый параметр
ASTM	D5210-92	Полная	Разложение полимерного материала в условиях муниципального мусора	Анаэробные	CO ₂ /CH ₄
ASTM	D5209-92	Полная	Так же	Аэробные	CO ₂
ASTM	D5247-92	Первичная	Изменение молекулярных масс полимера под действием микроорганизмов определенного вида	Аэробные	M _w
ECN	D08-1995	Полная	Разложение полимерного материала в контролируемых условиях компостирования	Аэробные	CO ₂

Поскольку в почвах обитает достаточно обширное количество различных микроорганизмов, биodeградация в них протекает эффективнее, чем в других средах.

Наше общество в настоящее время переживает период экстремальных изменений климата. Потребители постоянно сталкиваются с новыми продуктами, помеченными как натуральные, биоразлагаемые или компостируемые. Именно поэтому важно изучать свойства материалов, из которых изготовлены те или иные изделия, а также нивелировать их пагубное влияние на окружающую среду.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

1. Биополимеры (гиалуронат натрия, хитозан, целлюлоза, альгинат натрия и т.д.) и композиции на их основе;
2. аналитические весы
3. чашки Петри;
4. мерный цилиндр (2 шт.) на 20 мл,
5. магнитная мешалка,
6. пипетки Пастера на 5 мл,

7. сушильный шкаф,
8. предметные стекла,
9. микроскоп Микромед.

ОПИСАНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО ПРИБОРА

Подготовка микроскопа МИКРОМЕД к работе

1. Освободить микроскоп от упаковки;
2. Проверить комплектность микроскопа;
3. Опустить вращением рукояток фокусировки предметный столик в нижнее положение;
4. Нажатием клавиши включить питание микроскопа.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовить образцы полимерных плёнок с заданной концентрацией полимера. Для этого получить вид и состав исследуемой композиции, а также концентрацию полимера у преподавателя.

Например, приготовить 1,9 %-ный водный раствор гиалуроната натрия, для этого необходимо:

а) взвесить заданное количество гиалуроната натрия;

б) добавить в химический стакан расчетное количество дистиллированной воды в зависимости от заданной концентрации полимера;

в) поставить приготовленный раствор на магнитную мешалку на перемешивание на 90 минут при скорости оборотов 450–600 об/мин и температуре 50 °С;

2. Вылить приготовленный водный раствор гиалуроната натрия в чашку Петри и поставить в сушильный шкаф на 5–7 дней при температуре 30 °С;

3. Изучить морфологию поверхности высушенных полимерных плёнок с использованием микроскопа.

4. Взвесить исследуемые полимерные пленки и закопать их в почву в естественных или лабораторных (поддерживая влажность 65% и температуру 35 °С) условиях на 1–3 месяца.

5. После выкапывания полимерные пленки обработать этиловым спиртом и взвесить на аналитических весах.

6. Записать массу полимерной пленки до и после деградации. Объяснить полученный результат.

7. Изучить полимерные пленки на микроскопе. Сделать выводы и объяснить полученный результат.

8. Оформить отчет согласно шаблону, выданному преподавателем

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федотова О.Б. О биоразлагаемой упаковке и перспективе ее использования / О.Б. Федотова // Молочная промышленность. 2020. № 1. С. 10-12.
2. Göttermann, S.; Bonten, C.; Kloeppel, A.; Kaiser, S.; Brümmer, F. Marine littering -auswirkung und abbauverhalten. In Proceedings of the 24. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, Stuttgart, Germany, 25–26. February 2015.
3. Кильдеева Н.Р., Гальбрайт Л.С. Волокнистые и пленочные материалы для медицины и биотехнологии. Часть 2: Биodeградируемые материалы: Монография. М. 2015. 100 с.
4. Крутько, Э. Т. Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба. Технология биоразлагаемых полимерных материалов: учеб.-метод. пособие – Минск: БГТУ, 2014. – 105 с.
5. João Ricardo Afonso Pires, Victor Gomes Lauriano Souza, Pablo Fuciños, Lorenzo Pastrana and Ana Luísa Fernando. Methodologies to Assess the Biodegradability of Bio-Based Polymers—Current Knowledge and Existing Gaps. Polymers 2022, 14, 1359. <https://doi.org/10.3390/polym14071359>
6. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы структура, свойства, технология / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. - СПб.: Профессия, 2008. - 560 с.
7. Bastioli, C. Degradable polymers. Principles and application. - London: Chapman & Hall, 1995. – 635 p.
8. Милицкова Е.А., Биоразлагаемые пластики и методы определения биоразложения // Ресурсосберегающие технологии: Экспресс-информация. – М.: ВИНТИ, 1998. – № 4. – С. 17 – 27.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие виды деградации вы знаете?
2. Дайте определение термической, УФ- и биodeградации.
3. Что такое биополимеры?
4. Что такое биodeградируемые материалы?
5. Приведите классификацию биodeградируемых материалов.
6. Объясните плюсы и минусы получения биodeградируемых материалов.
7. Какими свойствами обладают биополимеры?
8. Что такое микропластик?
9. Что такое съедобная упаковка?
10. Что такое аэробное и анаэробное разложение?
11. Перечислите факторы, инициирующие разложение биополимерных материалов.
12. Что такое натурные и лабораторные испытания?

13. Перечислите параметры, характеризующие изменения физико-химических свойств при биodeградации материалов.
14. Какие среды необходимы для проведения процесса биodeградации материала?
15. Приведите примеры биodeградируемых материалов и композиций.
16. Обозначьте области применения биodeградируемых материалов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

ЦЕЛЬЮ работы является изучение влияние наночастиц ZnO на процесс деструкции полимерных пленок под воздействием ультрафиолетового излучения.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: Полипропиленовые плёнки, полипропиленовые плёнки, модифицированные наночастицами ZnO.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Исследования полученных пленок спектроскопическим и микроскопическим методами до и после засветки ультрафиолетовым излучением.
2. Анализ полученных экспериментальных результатов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Фоторазрушаемые полимеры под действием УФ-облучений проходят несколько последовательных стадий разрушения материала: сначала изделие растрескивается, затем покрывается непрерывной сетью трещин и фрагментируется на кусочки различных размеров, которые в дальнейшем превращаются в порошок.

Наиболее чувствительными к данному виду деградации являются полиолефины, и в частности, полипропилен.

Полипропилен (рисунок 10) - один из широко используемых полимеров для производства различных изделий массового потребления, поэтому деградация изделий из полипропилена под действием УФ-излучения требует особого внимания. Как показывают исследования, наиболее активная деструкция полипропилена может быть достигнута при ультрафиолетовом облучении в диапазоне длин волн 310–350 нм. Как правило следствием ультрафиолетового облучения является повышение хрупкости полимера, в первую очередь изменение поверхности, в частности образование трещин, что приводит к серьезному ухудшению механических свойств.

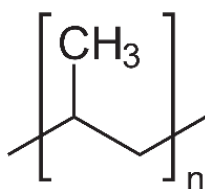


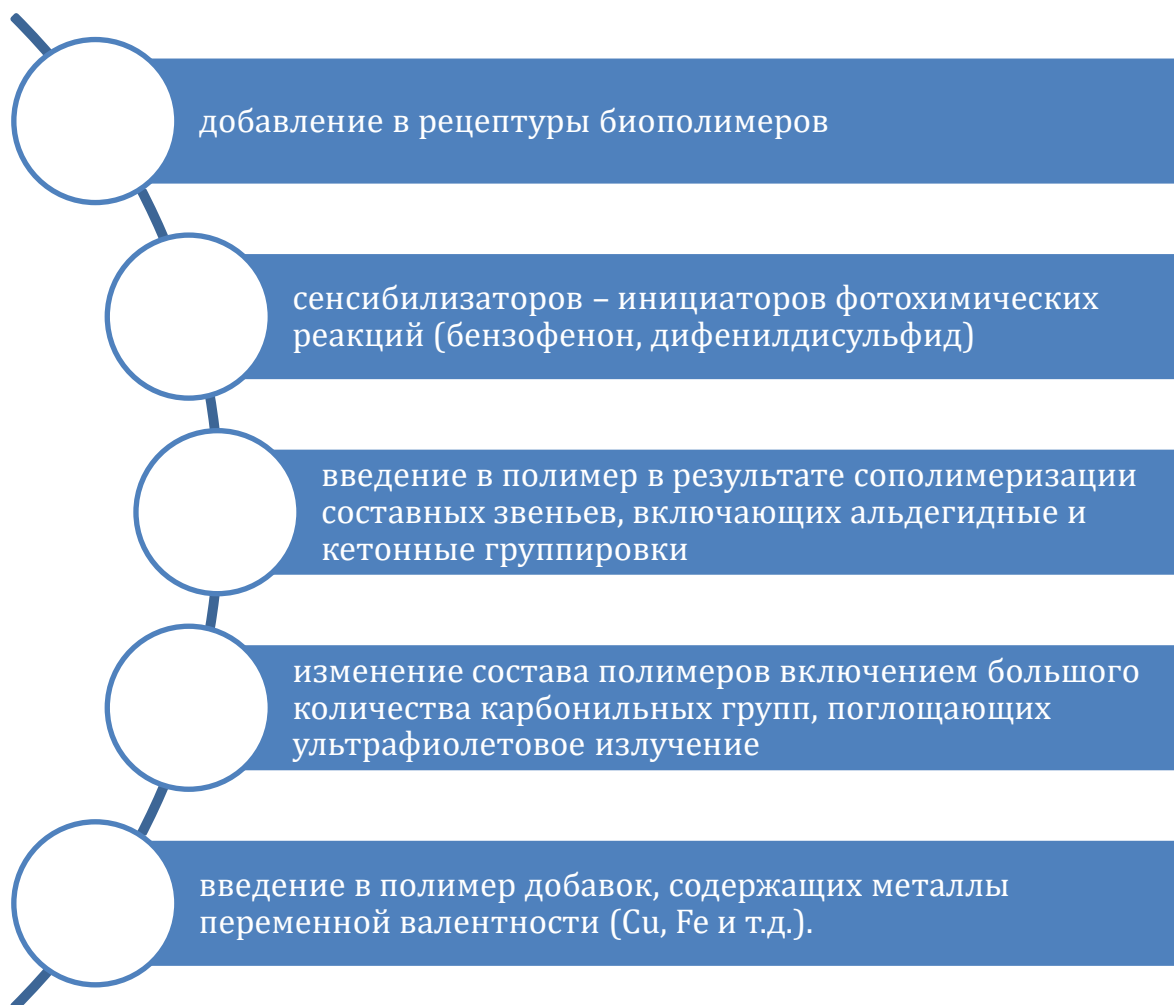
Рисунок 10 – Структурная формула полипропилена

Деградация полимеров под действием ультрафиолета объясняется протекающими фотоокислительными процессами с образованием радикалов вследствие поглощения фотонов с высокой энергией. Следствием фотоокисления полипропилена является образование гидроперекисей и карбонильных групп, таких как кетоны и сложные эфиры. Такие изменения хорошо видны на ИК-Фурье спектрах в областях от 2800 – 3000 и 1000 – 1400 см^{-1} . В таблице 1 приведены основные характеристические полосы поглощения полипропилена. Образование кетонов можно идентифицировать по формированию полосы поглощения около 1720 см^{-1} .

Таблица 10 – Характеристика полос поглощения полипропилена

Волновое число	Фаза	Характеристика колебаний
2800–3000 см^{-1}	Кристаллическая	С-Н асимметричные и симметричные валентные
1377 см^{-1}	Кристаллическая, аморфная	CH ₃ симметричные ножничные, CH ₂ валентные
1256 см^{-1}	Кристаллическая, аморфная	CH ножничные, CH ₂ крутильные, CH ₃ маятниковые
1220 см^{-1}	Кристаллическая	CH ₂ крутильные, CH ножничные, C-C валентные
1168 см^{-1}	Кристаллическая	C-C валентные, CH ₃ маятниковые, CH ножничные
1104 см^{-1}	Кристаллическая	C-C валентные, CH ₃ маятниковые, CH ₂ веерные
1045 см^{-1}	Кристаллическая	C-CH ₃ валентные, C-C валентные, CH ножничные

Для усиления эффективности фоторазложения, чаще всего, используют следующие приемы:



Одним из вариантов стабилизации полипропилена является введение фотосенсибилизатора. В качестве таких сенсibilизаторов могут применять наночастицы оксида цинка, которые могут выступать в качестве экранирующих агентов, поглощая ультрафиолетовое излучение и задерживая фотодеградацию полипропилена.

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

1. Пленки полипропилена без оксида цинка и с оксидом цинка.
2. Ртутная лампа
3. Фурье-ИК спектрометр Tensor 37 фирмы Bruker
4. Микроскоп Олимпус - STM-6

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Изучить инструкции по работе с Фурье-ИК спектрометром Tensor 37 и Микроскопом Олимпус - STM-6.
2. Сделать микрофотографии поверхности образцов пленок. Фотографии образцов получают в режиме «на отражение» с использованием интерференционного контраста. Для последующего корректного сравнения на образце отмечается область, которую фотографируют.
3. Записать инфракрасные спектры образцов и провести анализ спектров с идентификацией значимых полос поглощения.
4. Провести облучение образцов пленок в течение 24 часов излучением ртутной лампы.
5. Повторно сделать микрофотографий поверхности образцов пленок и записать спектры в инфракрасной области.
6. Провести сравнение характеристик образцов до и после облучения.
7. Проанализировать результаты, сделать выводы.
8. Оформить отчет согласно шаблону, выданному преподавателем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Инструкция по работе с Фурье-ИК спектрометром Tensor 37 фирмы Bruker
2. Инструкция по работе Микроскоп Олимпус - STM-6
3. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives / Annamalai Pratheep Kumar A.P., Depana D., Tomer N.S., Sing R.P. // Progress in Polymer Science. – 2009. – V. 34. – P. 479–515
4.). Photodegradation of polymer materials / Gardette J.-L., Baba M., Mailhot-Jensen B., Therias S., Rivaton A. // L'Actualité chimique. – 2008. – 25-30.
5. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. – М.: Мир, 1978. – 676 с.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите примеры использования полипропилена
2. Чем объясняется стабилизирующее действие наночастиц оксида цинка в матрице полипропилена?
3. Каковы основные механизмы деструкции полипропилена под ультрафиолетом?
4. Что такое фотосенсибилизаторы?
5. Какие экспериментальные методы позволяют выявить деструкцию полимеров?
6. Как влияет присутствие наночастиц оксида цинка на фотодеструкцию полипропилена?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

ИССЛЕДОВАНИЕ БЕНЗОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

ЦЕЛЮ работы является изучение бензостойкости полимерных материалов в зависимости от состава композита.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:

Полимерные плёнки (полипропиленовые, поливинилхлоридные, полистирольные и т.д.) и полимерные пленки, модифицированные древесными наполнителями (древесной мукой, опилками, рисовой шелухой и т.д.).

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Исследовать степень набухания полимерных композиционных материалов в бензине.
2. Изучить влияние природы полимера на бензостойкость материала.
3. Изучить влияние природы и доли наполнителя на бензостойкость материала.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Под химической стойкостью материалов понимают их способность противостоять действию внешних агрессивных сред, таких как, кислот, щелочей, масел и т. д. При этом могут наблюдаться несколько физических или химических процессов, происходящих последовательно или параллельно, приводящих, в конечном случае, к деструкции полимерного материала, с ухудшением его эксплуатационных характеристик. Прежде всего, это относится к физико-механическим свойствам полимерных композитов, однако могут изменяться и оптические, электрические, сорбционные и др. характеристики материалов, что обусловлено процессами сорбции – десорбции, изменением степени кристалличности, пористости и др. явлениями внутри и на поверхности полимерного композита.

При нахождении полимерного образца в агрессивной среде происходит изменение его массы, при этом может наблюдаться как уменьшение, так и увеличение, что обычно свидетельствует о деструктивных процессах материала: уменьшение – о деструкции образца, увеличение – о сорбции растворителя.

Для оценки класса химической стойкости материала существует несколько систем. Наиболее широко известна трёхбалльная система качественной оценки полимеров по классам химической стойкости:

1 класс – высокий уровень – разрушения материала не происходит;

2 класс – ограниченный уровень – использование материала допустимо, но возможный срок их эксплуатации в данных условиях уменьшается;

3 класс – отсутствие стойкости – материал разрушается в исследуемых условиях и не применим к эксплуатации в них.

За рубежом используется пятибалльная система оценки химической стойкости полимерных материалов, учитывая не только изменение массы образца, но и его механических характеристик.

Например, в Таблице 11 представлена химическая стойкость полимеров в бензине, свободном от хлора и химических отдушек, общей формулой $C_5H_{12} \div C_{12}H_{26}$ при различных температурах.

В таблице представлены характеристики следующих полимеров: ПЭ – полиэтилен высокой плотности; ПП – полипропилен, ПВДФ – поливинилиденфторид; ПВХ – непластифицированный поливинилхлорид; БАК – бутадиен-акрилатный каучук, ПТФЭ – политетрафторэтилен (тефлон).

Таблица 11 – Химическая стойкость полимеров в бензине при различных температурах

№	Температура, °С	ПЭНД	ПП	ПВДФ	ПВХ	БАК	ПТФЭ
1	20	1	3	1	1	2	
2	40	1	3	1	2	2	
3	60	2	3	1	2		
4	80			1			
5	100			1			

ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

При выполнении лабораторной работы используют:

1. полимерные плёнки (полипропиленовые, поливинилхлоридные, полистирольные и т.д.) и полимерные пленки, модифицированные древесными наполнителями (древесной мукой, опилками, рисовой шелухой и т.д.);
2. бензин стандарта АИ-95;
3. аналитические весы;
4. ножницы;
5. стеклянные колбы на 250 мл с притертыми крышками 10 шт;
6. фильтровальная бумага.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Получить у преподавателя полимерные композиционные пленки с различной долей и видом наполнителя.

2 Вырезать из пленки образцы полимерного композита размером 20x50 мм по 5 шт. в каждой серии.

3. Образцы взвесить на аналитических весах и записать их массу в таблицу 2.

4. Образцы поместить в стеклянные колбы, залить 200 мл бензина и оставить при температуре 20 °С в течение 7 суток.

5. Образцы вынуть, высушить фильтровальной бумагой и взвесить на аналитических весах. Полученные данные записать в таблицу 12. Найти средние значения по всем сериям измерений массы образцов, записать полученные результаты в таблицу.

6. По формуле 6 рассчитать степень набухания (Q, %) полимерного образца в бензине и значения представить в таблице 11.

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (6)$$

где Q – степень набухания образца, %;

m – масса полимерного образца после набухания в бензине, г;

m₀ – исходная масса полимерного образца, г.

Таблица 12 – Результаты бензостойкости полимерных пленок

№	Доля наполнителя, мас. %	m ₀ , г	m _{0ср} , г	m, г	m _{ср} , г	Q, %
1						
2						
3						
4						
5						
6						
....						

7. Сделать вывод о бензостойкости исследованных полимерных образцов, считая, что, если изменение массы не превышает 10%, то материал является бензостойким.

8. Оформить отчет согласно шаблону, выданному преподавателем

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
2. ГОСТ 9.030-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряжённом состоянии к воздействию жидких агрессивных сред. – Взамен ГОСТ 421-59 и ГОСТ 424-63; введ. 1975-07-01. – М.: Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР; - Изм. 1–4; М.: Стандартинформ, 2008. – 12 с.
3. В. Шах. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения. – СПб.: НОТ, 2009. – 240 с.
4. Е.О. Самуйлова, Е.В. Маркова, М.В. Успенская Изучение влияния бензина на механические характеристики древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида// Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) – 2019. – № 50(76). — С. 58-61.
5. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров. М., 1978. – 328 с.
6. Таблица химической стойкости пластиков [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://plast-product.ru/wp-content/uploads/table-him.pdf>.
7. Грэлльман В. Испытания пластмасс. / В. Грэлльман, С. Сэйдлер. СПб.: Профессия, 2010. – 720 с.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое химическая стойкость материалов?
2. В каких средах может определяться химическая стойкость полимерных материалов?
3. Опишите качественный способ оценки химической стойкости полимерных материалов.
4. Что такое бензостойкость?
5. Что такое кислотостойкость?
6. Какие системы оценки химической стойкости полимеров вы знаете?
7. Перечислите бензостойкие полимеры.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №1

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА

ЦЕЛЬ: изучить взаимосвязь характеристик и строения полимеров с возможностью их вторичной переработки и утилизации.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Познакомиться со строением и характеристиками полимеров, широко используемых в быту и промышленности.
2. Определить возможность переработки полимеров и материалов на их основе в зависимости от их характеристик.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Существует несколько классификаций полимеров по различным параметрам.

Первая классификация, связанная с происхождением полимеров, представлена на рисунке 11.

По своей способности к повторной переработке при нагревании полимеры можно разделить на термопласты и реактопласты (см. рисунок 12).

К термопластам относятся, прежде всего, линейные и разветвленные полимеры, способные при увеличении температуры выше температуры плавления материала подвергаться течению и возвращаться в исходную форму после охлаждения. Обычно термопластичные полимеры являются горючими, малорастворимыми в воде, а также обладают химической устойчивостью к кислотам и щелочам.

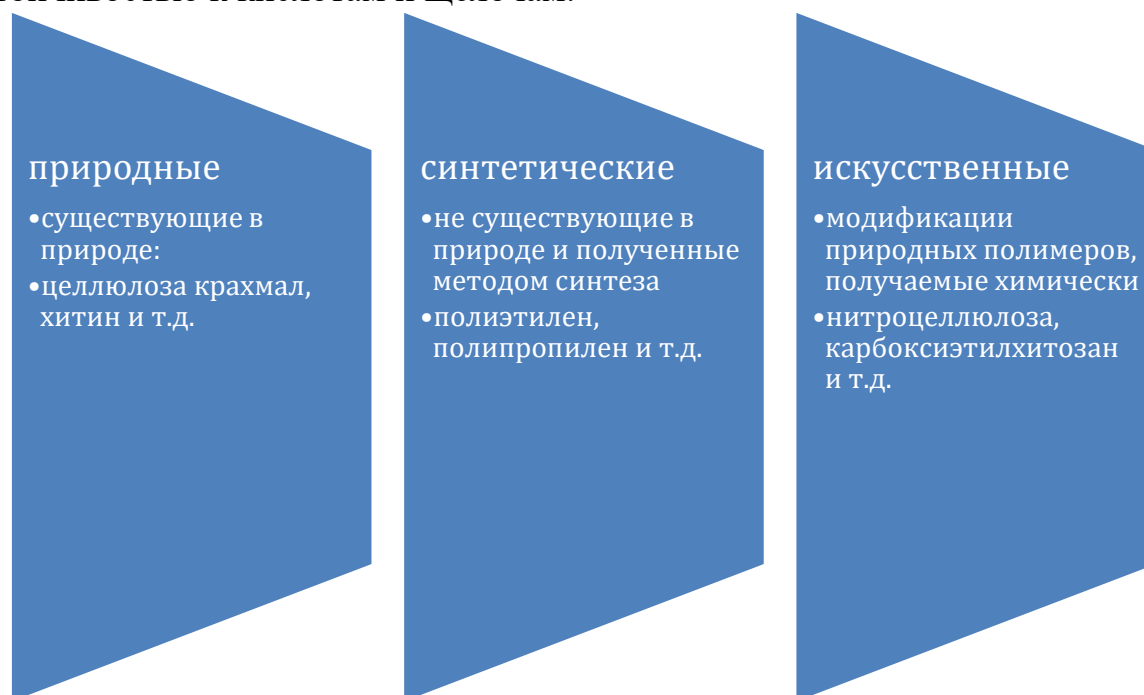


Рисунок 11 – Классификация полимеров по происхождению

Однако некоторые линейные полимеры, например целлюлоза, имеющая температуру разложения материала ниже температуры текучести, не относятся к термопластичным.



Рисунок 12 – Классификация полимеров

К реактопластам относят в основном материалы, имеющие сетчатую структуру, которые при нагревании не размягчаются и не текут, а в них происходят необратимые химические и фазовые изменения.

Чаще всего к реактопластичным материалам относятся композиты, которые содержат активные и инертные наполнители, такие как, мел, наночастицы оксидов металлов, стекловолокно, древесные наполнители и т.д. В отличие от термопластов, реактопластичные материалы обладают более высокой твердостью и упругостью, химической стойкостью к органическим растворителям и т.д.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Написать названия известных вам полимеров.
2. Записать их структурные формулы.
3. Классифицировать записанные полимеры на природные, синтетические и искусственные.
4. Указать общее в строении каждого из видов полимеров.

5. Классифицировать записанные полимеры на термопласты и реактопласты.
6. Указать полимеры, пригодные для повторной переработки.
7. Обозначить области применения записанных полимеров.
8. Домашнее задание: подготовить небольшое сообщение о выбранном полимере по следующему плану: строение, свойства, применение, возможность вторичной переработки.
9. Оформить отчет согласно шаблону, выданному преподавателем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под. ред. Г. Е. Заикова — СПб.: Профессия, 2006. — 400 с.
2. Бурлов В.В., Крыжановский В.К., Николаев А.Ф. Технология полимерных материалов. — СПб.: Профессия, 2008. — 544 с.
3. Кленин В.И. Высокомолекулярные соединения: учеб. / В.И. Кленин, И.В. Федусеенко. — 2-е изд., испр. — СПб. : Лань, 2013. — 512 с.
4. Ревяко, М. М. Теоретические основы переработки полимеров : учеб. пособие / М. М. Ревяко, Н. Р. Прокопчук. — Минск : БГТУ, 2009. — 305 с.
5. Бобович Б. Б. Переработка промышленных отходов: Учебник для вузов. - М.: "СП Интернет Инжиниринг", 1999. - 445 с.
6. Кулезнев В. Н., Шершнева В. А. Химия и физика полимеров. М.: Колос, 2007. — 367 с.
7. Состояние и перспективы развития вторичной переработки и утилизации полимерных материалов. <http://www.polimech.com/theory.html>
8. Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М. Проблемы утилизации полимерных отходов// Фундаментальные исследования. — 2014. — № 8-2. — С. 331-334.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №2

КЛАССИФИКАЦИЯ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОДИРОВАНИЕ ОТХОДОВ

ЦЕЛЬ: изучить классификатор отходов ГОСТ 30775-2001.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Познакомиться с основными положениями классификации, идентификации и кодирования отходов.
2. Составить код по выбранному виду отходов.

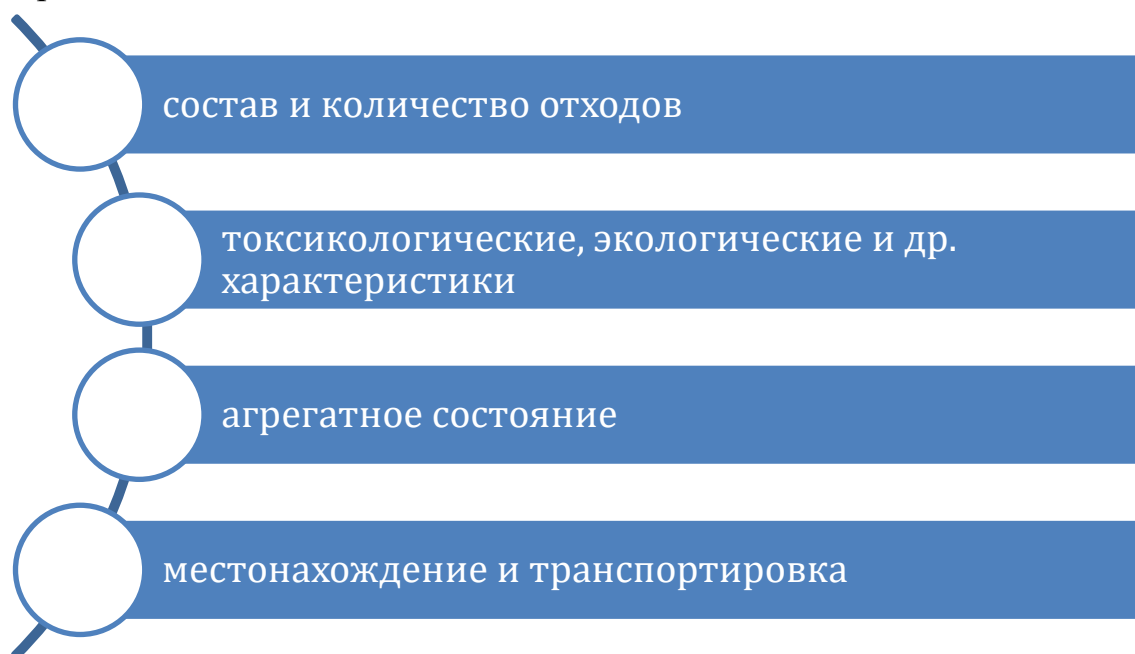
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В настоящее время проблема утилизации отходов полимерных материалов обретает все более актуальное значение, поскольку даже каждый из нас, а не только области индустрии, является производителем мусора. Стоит заметить, что масса мусора на каждого жителя Земли уже превысила 400 кг в год.

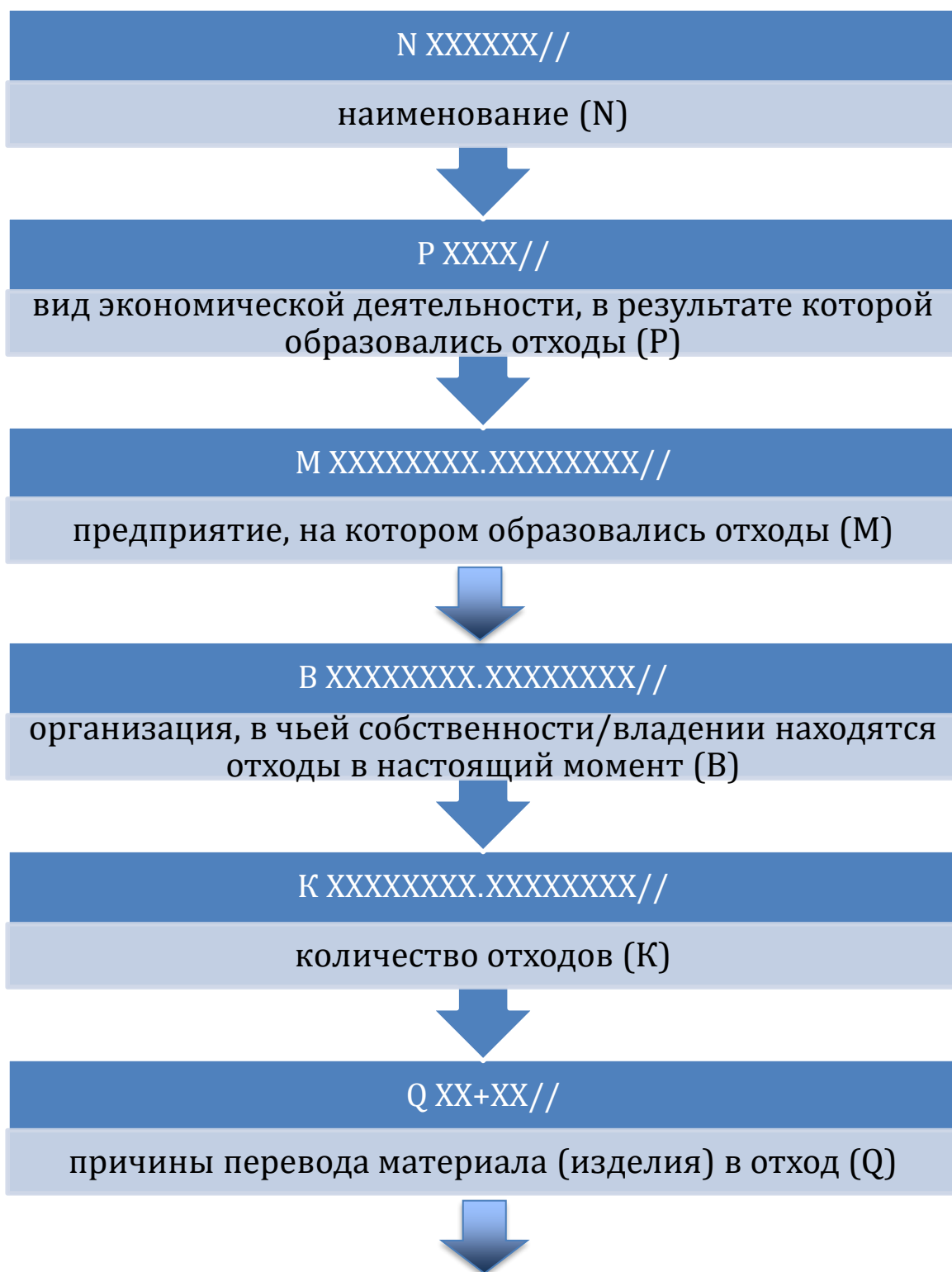
Именно поэтому вопрос переработки твердых бытовых отходов важен не только с точки зрения защиты окружающей среды, но и освоения мощного сырьевого и энергетического ресурса, поскольку отходы содержат ценные компоненты, такие как металлы, органические вещества и т.д., а также являются потенциальным энергетическим источником.

Вопрос контроля и учета отходов при их обращении является важным на всех уровнях управления: региональном, государственном, межгосударственном и т. д.

Стандарт учитывает классификацию отходов по следующим параметрам:



Запись полного классификационного кода отходов, включающего в себя 11 блоков, состоящих из многозначных и буквенных значений, разделенных между собой двумя косыми чертами (//), представлен на рисунке 13 и несет основную информацию о нем: что, какое, откуда и куда направляется.



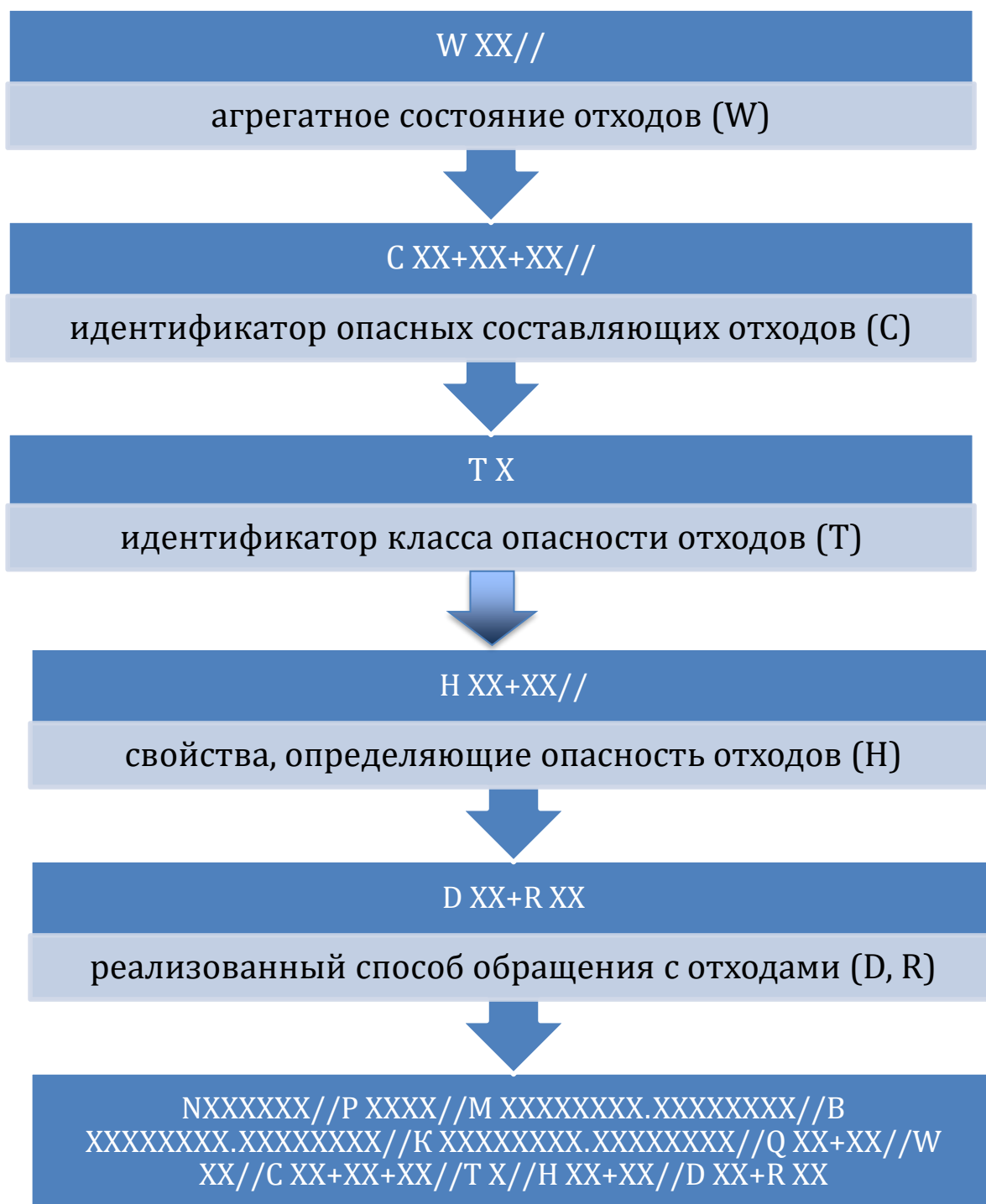


Рисунок 13 – Запись «путевого листа» отходов

Рассмотрим пример: неинфицированные отходы ветеринарной службы.

1. Используя приложение А [1] заполним блок N, для этого определим, к какой номенклатурной группе, подгруппе и позиции относится наш вид отходов.

Так, номенклатурная группа – 18 (Отходы медицинской и ветеринарной службы и исследований); 2 подгруппа и 2 позиция (Неинфицированные отходы); N710 18 2 2//

Если имеется вид отхода, который не входит к указанный перечень, то указывается 9, что означает «ни одно из вышеперечисленных».

2. Далее переходим блоку Р. Для этого воспользуемся общероссийским классификатором видов экономической деятельности, продукции и услуг [2] и, выбирая классификационный код, указываем только первые 4 цифры его. Так, если отходы - Полимерные материалы и пластмассовые изделия из них, код КВЭД 2520000, то Р 2520//.

3. Указываем данные организации, на которой образовались ОКАТО и ОКПО, воспользовавшись ссылкой [3]. Восьмизначные коды ОКАТО и ОКПО указываем через точку в блоке М. Например, ОКАТО 41218000, ОКПО 25849251, тогда М 41218000.25849251//. Если не известна организация, которая явилась источником отходов, или отходы представляют смесь, образованную несколькими предприятиями, то все цифры в блоке М заменяют на нули: М 00000000.00000000//.

4. Блок В описывает организацию-владельца отхода и составляется аналогично блоку М.

5. В последующих блоках указываются характеристики отходов, начиная с блока К, где указывается масса в тоннах в год накопленного и вывозимого отхода. Числа имеют восьмизначные значения и разделены точкой. Если значения имеют меньшее количество цифр, чем 8, то вместо недостающих цифр проставляются нули. Например, К 00000024.00004130//.

6. Для заполнения блока Q необходимо воспользоваться приложением Б, см. [4], где выбирают одну или две причины перевода материала или изделия в отход. Например: Q8 – Остатки от технологических процессов (например, шлаки, кубовые остатки и т.п.), тогда Q08// или Q2 – Продукты, не соответствующие техническим условиям и Q14 - продукты, не имеющие дальнейшего применения (например, сельскохозяйственные, бытовые, учрежденческие, торговые отбросы и т.п.), тогда Q02+14//.

7. Блок W характеризует фазовое состояние отходов, представленное в Приложении В. Например: S18 – куски, тогда W S18//.

8. Перечень опасных веществ, составляющих отходы, согласно Приложению Г, представляется в блоке С. Указывается не более трех наиболее опасных компонентов в порядке убывания степени их опасности, и разделяя их знаком плюс. Если отходы не содержат веществ, представленных в таблице, то указывается код С00. Так, С59 - фармацевтические или ветеринарные соединения и промежуточные продукты их производства и С84 - сложные вещества, содержащие несколько потенциально опасных компонентов, тогда С59+84//.

9. В блоке Т, согласно [5], указывается цифровой номер класса опасности отходов, например, Т 4// - малоопасные отходы.

10. В блоке Н указывается максимально два опасных свойства отходов, согласно приложению Д. Аналогично блокам, представленным выше, если указываются две позиции, то они записываются через знак «+», если из указанных в приложении характеристик таких свойств у отхода нет, то записываются 00: Н00//.

Так, Н11 – Токсические вещества (вызывающие затяжные или хронические заболевания) Вещества или отходы, которые при попадании внутрь организма через органы дыхания, пищеварения или кожу способны вызвать серьезные, затяжные или хронические заболевания, включая раковые заболевания, тогда Н11//.

11. Последний блок (D, R) характеризует реализованный способ обращения с отходами. Коды и операции по обращению с отходами представлены в приложении Е, и описаны [6]. Если выбрана операция из приложения Е1, то запись начинается буквой D, если из приложения Е2, то – R. Например, если выбраны следующие операции: D1 – Складирование (сваливание) на земле или под поверхностью земли, например на свалке и т.п. и R1 – Применение в виде топлива (кроме прямого сжигания) или другим образом для получения энергии, то D01+ R01.

Таким образом, наш составленный код будет выглядеть следующим образом: N710 18 2 2// Р 2520// М 41218000.25849251//В 00000000.00000000// К 00000024.00004130// Q02+14// W S18// C59+84// T 4// Н11// D01+ R01.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Познакомиться с [ГОСТ 30775-2001 "Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация, идентификация и кодирование отходов. Основные положения"](#).
2. Составить код отхода согласно тематике своей научной работы или предложенной преподавателем.
3. Оформить отчет согласно шаблону, выданному преподавателем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. [ГОСТ 30775-2001 "Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация, идентификация и кодирование отходов. Основные положения"](#).
2. Классификатор видов экономической деятельности, продукции и услуг <https://docs.cntd.ru/document/9041176>
3. ОК 019-95. Общероссийский классификатор объектов административно-территориального деления" (утв. Постановлением

Госстандарта России от 31.07.1995 N 413) (ред. от 26.05.2022)
http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_35369/

4. Резолюция ОЭСР "О трансграничных перемещениях опасных отходов, предназначенных для операций по регенерации" С (92) 39 (окончательная) от 30 марта 1992 г. с учетом изменений и дополнений, внесенных Решением Совета ОЭСР С (94) 152 (окончательное) от 29 июля 1994 г.

5. Методические рекомендации по определению класса опасности отхода. Минприроды РФ и Госкомсанэпиднадзор РФ, 1995 г. Безопасное обращение с отходами, Сборник нормативно-методических документов, Второе изд., Санкт-Петербург, 1999 г., с.262.

6. Решение Совета ОЭСР "О трансграничных перевозках опасных отходов" С (88) 90 (окончательное) от 27 мая 1988 г., с учетом изменений и дополнений, внесенных Решением Совета ОЭСР С (93) 74 (окончательное) от 23 июля 1993 г. и Решением Совета ОЭСР С (94) 152 (окончательное) от 29 июля 1994 г.

7. Бортников В. Г. Основы технологии переработки пластических масс / В. Г. Бортников. Л. – Химия. – 1983. – 304 с.

8. Шубов, Л.Я., Ставровский, М.Е., Олейник, А.В. Технология твердых бытовых отходов: учебник. – М.: АЛЬФА-М: ИНФРА-М, 2011. – 396 с.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА № 3

ЗНАКОМСТВО С МИРОВЫМИ ЭКОСИСТЕМАМИ НА ПРИМЕРЕ ДУАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ СБОРА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ В ГЕРМАНИИ

ЦЕЛЬЮ работы является ознакомление с мировыми экосистемами на примере Дуальной системы сбора твердых бытовых отходов в Германии.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Познакомиться с мировыми системами раздельного сбора и переработки твердых бытовых отходов;
2. Познакомиться с экомаркировкой различных стран;
3. Определить возможность вторичной переработки изделий (указанных преподавателем или выбранных на основании выполнения практической работы №1).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Германия считается одной из стран, с которых необходимо брать пример для сокращения твердых отходов посредством его сбора и переработки. В частности, так называемая Дуальная система, которая

регулируется на законодательном уровне с 1991 г, направлена на переработку и утилизацию мусора за счет производителей этих товаров.

Каждая компания, которая (впервые) продает упаковку, подлежащую участию в системе, должна бесплатно забрать ее обратно после использования и переработать, участвуя в Дуальной системе. На практике прием и утилизация или рециркуляция использованной упаковки затем берет на себя ООО Duales System Deutschland (DSD GmbH), которая самофинансируется за счет лицензионных сборов за использование товарного знака «Зеленая точка», см. рисунок 14.

Зеленая точка является финансовым символом компании. Это товарный знак, зарегистрированный на международном уровне. Лицензия выдается путем подписания соглашения об использовании товарного знака. Подписывая соглашение об использовании товарного знака, лицензиат получает право ставить Зеленую точку на свою торговую упаковку. В то же время вся лицензированная упаковка освобождается от всех обязательств по возврату и восстановлению в соответствии с Законом.



Рисунок 14 – Товарный знак – зеленая точка

Зеленая точка не является экологическим знаком. Её единственная цель - маркировать упаковку, на которую распространяется Дуальная система, и она присуждается производителям и дистрибьюторам, чтобы освободить их от своих обязательств по утилизации упаковки в соответствии с Постановлением об упаковке.

Дуальная система – это «двойная» система сбора, где все отходы делятся на два потока: перерабатываемые и не перерабатываемые, в дополнение к общественной системе удаления отходов, за которую отвечают муниципалитеты и районы.

В Германии необходимо выбрасывать упаковку, затем отправленную на утилизацию и переработку, в желтый мешок или в желтую корзину. (В некоторых регионах есть мусорный бак. Помимо упаковки из пластика, металла или композитных материалов, сюда можно утилизировать и другие мелкие изделия из этих же материалов).

Двойные системы отвечают за общенациональный сбор использованной товарной упаковки. Наиболее распространенной системой сбора является система сбора, при которой использованная упаковка

собирается непосредственно у частного конечного потребителя дома. По сути, это корзины для бумаги, в которые собирается бумага/картон/картон, и желтая корзина или мешок, в которые собирается вся упаковка, за исключением стекла и бумаги/картона/картона, см. рисунок 15.

С другой стороны, при использовании системы «принеси сам» потребители имеют контейнеры для сбора отходов рядом со своим домом.

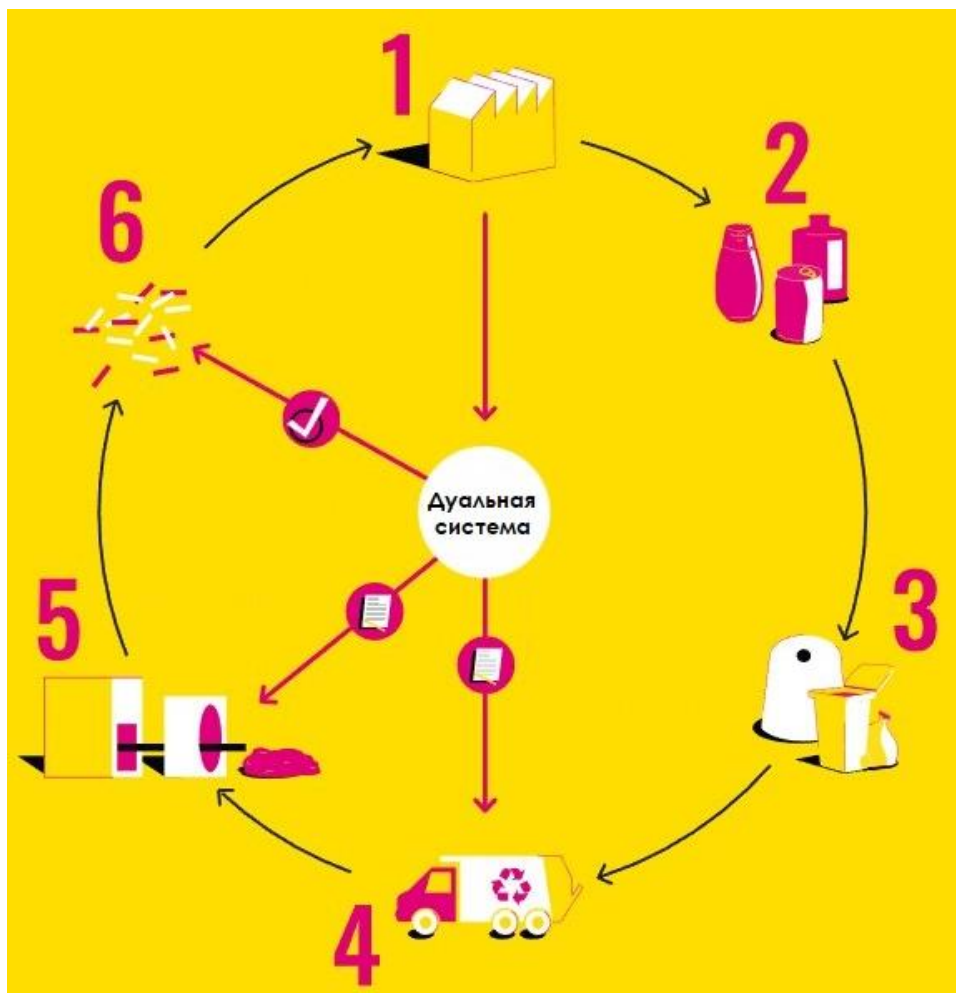


Рисунок 15 – Организация и принцип работы дуальной системы

Эти контейнеры предназначены в основном для стеклянной, а иногда и для бумажной упаковки. В исключительных случаях упаковка, собираемая в другом месте с помощью желтого контейнера или желтого мешка, также собирается в контейнеры в системе доставки. В некоторых регионах также есть центры утилизации, куда также можно сдать упаковку и множество других отходов, таких как крупногабаритный мусор, электрическое и электронное оборудование, остатки краски и т. д. В соответствии с Законом об упаковке, решение о типе контейнера для сбора и порядке его утилизации, по сути, принимают муниципалитеты. Однако ответственность

за организацию и финансирование сбора, сортировки и переработки упаковки лежит на Дуальных системах, см. рисунок 16.

Раздельный сбор отходов в Германии



Рисунок 16 – Раздельный сбор отходов в Германии

Экологическая маркировка на изделиях

Экознаки в настоящее время широко используются во всем мире фирмами-производителями как для того, чтобы сделать свой товар более привлекательным, так и для охраны окружающей среды от вредных воздействий.

Используемая в настоящее время экомаркировка состоит из следующих групп, см. рисунок 17:

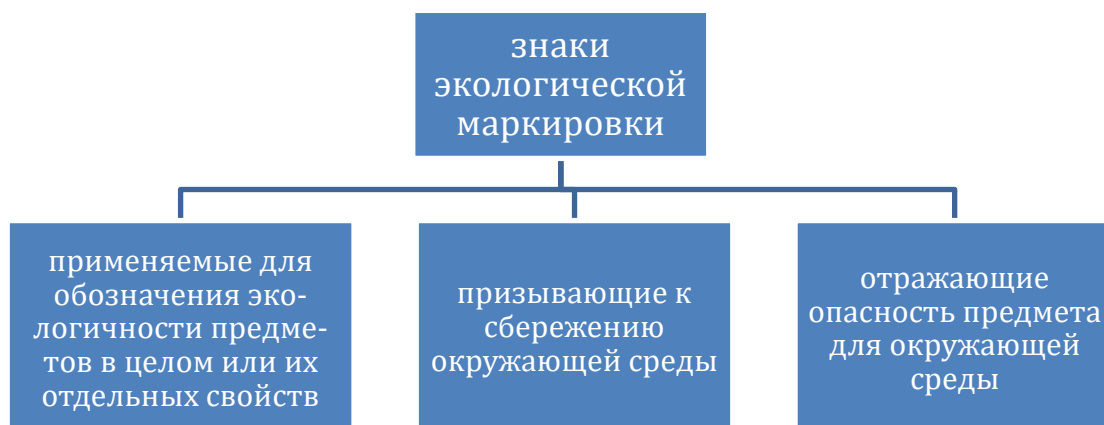


Рисунок 17 – Группы экомаркировки

Экологические знаки некоторых стран представлены на рисунке 18.



Рисунок 18 – Экологические знаки некоторых стран

В 1990-х гг общество полимерной промышленности США ввело кодирование материалов, пригодных для вторичной переработки, которое используется и поныне большинством производителей. Код состоит из треугольника, выполненного в виде состоящей из трех частей ленты Мебиуса, с номером и сокращенным названием полимера. Лента Мёбиуса (Mobius Loop), см. рисунок 19б, означает замкнутый и указывает на возможность повторной переработки: «создание» - «применение» - «утилизация».



Рисунок 19 – Знаки, свидетельствующие о возможности вторичной переработки материалов

Согласно ГОСТ 24888–81, для идентификации перерабатываемых материалов на них наносятся цифровые или буквенные обозначения, которые характеризуют вид материала: так, для пластиков применимы цифры 1 – 19, бумага и картон – от 20 до 39, металлы – от 40 до 49, дерево – от 50 до 59, текстиль – от 60 до 69, стекло – от 70 до 79.

Наиболее часто используются для полимеров следующие обозначения: 1 – ПЭТФ, 2 – ПЭНД, 3 – ПВХ, 4 – ПЭВД, 5 – ПП, 6 – ПС, 7 – другие, см. рисунок 20.

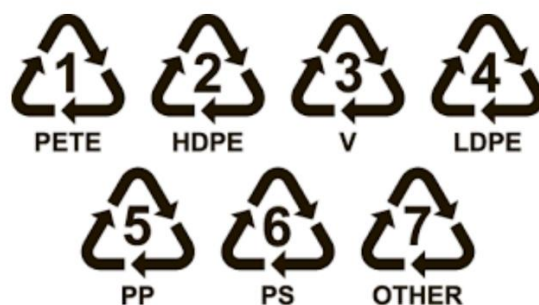


Рисунок 20 – Знаки на материалах, пригодных для вторичной переработки

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Описать системы сбора и утилизации в различных странах.
2. Описать основные виды экологической маркировки в этой стране.
3. Предложить технологическую схему вторичной переработки в выбранной вами стране изделий на выбор:
 - 3.1. Полиэтиленовые пакеты;
 - 3.2. Посуда одноразовая полипропиленовая;
 - 3.3. Посуда одноразовая полистирольная;
 - 3.4. Посуда одноразовая поливинилхлоридная;
 - 3.5. Бутылки полиэтилентерефталат;
 - 3.6. Игрушки детские;
 - 3.7. Тара поливинилхлоридная;
 - 3.8. Пленки полипропиленовые;
 - 3.9. Ящики поливинилхлоридные.
 - 3.10. Алюминиевые банки;
 - 3.11. Стекло;
 - 3.12. Автомобильные покрышки.
 - 3.13. Маски одноразовые.
4. Оформить отчет согласно шаблону, выданному преподавателем

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров/ М. Научный мир. 2007. 576 с.
2. Бортников В. Г. Основы технологии переработки пластических масс / В. Г. Бортников. Л. – Химия. – 1983. – 304 с.
3. Вторичная переработка пластмасс / Ф. Ла Мантия (ред.); пер. с англ. под. ред. Г. Е. Заикова — СПб.: Профессия, 2006. — 400 с.
4. <https://recyclingprom.ru/info/utilizatsiya-i-pererabotka-plastikovyh-othodov/>
5. <https://spb.sver4ok.ru/ekologicheskie-znaki.html4>

6. С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов. 2-е изд., испр. и доп., М.: Мир, 2006. - 600 с.

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА №4

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОЛИМЕРЫ

ЦЕЛЬЮ работы является изучение биodeградируемых полимерных материалов и полимеров.

ЗАДАЧИ, РЕШАЕМЫЕ В РАБОТЕ:

1. Изучить факторы, влияющие на скорость биodeградации материалов;
2. Познакомиться с методами определения биodeградации материалов;
3. Определить возможность биodeградации материалов (указанных преподавателем или выбранных на основании выполнения практической работы № 1).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Биodeградация (биodeструкция) - разрушение физического объекта под действием биологической среды, проявляющееся в уменьшении его массы и объема во время этого процесса.

Общими условиями биodeградации являются:



Биodeградируемые материалы можно разделить условно на следующие виды, см. рисунок 21:

Классификация биodeградируемых полимеров по их происхождению представлена на рисунке 22.

Можно выделить следующие стадии биodeградации материала:

- Трансформация;
- Фрагментация;
- Минерализация.



Рисунок 21 – Классификация биodeградируемых материалов



Рисунок 22 – Классификация биodeградируемых биополимеров

Протекание процессов биodeградации полимерных материалов может происходить в присутствии или без доступа кислорода, таким образом можно выделить:

- Аэробное разложение в естественных условиях, протекающее в присутствии кислорода по следующей схеме:



Полимер + O₂ -> CO₂ + H₂O + биомасса + остаток;

- Анаэробное разложение в условиях, протекающее без доступа кислорода по следующей схеме:



Полимер -> CO₂ + CH₄ + H₂O + биомасса + остаток.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Определите, какие еще факторы влияют на скорость биodeградации? Приведите примеры.
2. Какие методы исследования применяются для определения биodeградации материалов? Какие параметры фиксируются в каждом из этих методов?
3. Расскажите о стандартах определения биodeградации материалов.
4. Предложите состав полимерного биodeградируемого материала и опишите области его применения.
5. Оформить отчет согласно шаблону, выданному преподавателем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фредерик Ф. Желатин. Энциклопедия пищевой науки и технологии (2 - е изд.) / Фредерик Ф. – М.: 2000. – С. 164 - 171 с.
2. Пхакадзе, Г.А. Биодеструктивные полимеры / Г.А. Пхакадзе, В.П. Яценко, А.К. Коломийцев. – Киев: Наукова думка, 1990. –159 с.
3. Vauther, C. Poly(alkylcyanoacrylates). From preparation to real application as drug delivery systems. / C. Vauther, P. Couvreur, C. Dubernet // In: Elaissari A. (ed.) Colloidal biomolecules, biomaterials, and biomedical application. – London: CRC Press, 2003. – 496 p.
4. Штильман М.И. Полимеры медицинского и биологического применения. – М: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 200 p.
5. Prudnikova, S.V. The ecological role of polyhydroxyalkanoates – an analogue of synthetic plastics: patterns of biodegradation in the natural environment and interaction with microorganisms / S.V. Prudnikova, T.G. Volova – Krasnoyarsk: Krasnoyarskiy pisatel, 2012. – 184 p.
6. Bastioli, C. Handbook of biodegradable polymers. – Italy: Rapra Technol. Limited, 2005. – 552 p.

ТРЕБОВАНИЯ К ОТЧЕТУ И ПОРЯДОК ЗАЩИТЫ ОТЧЕТОВ ПО ПРАКТИЧЕСКИМ ИЛИ ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Время, отводимое на выполнение лабораторной работы, зависит от вида лабораторной работы и не может превышать восьми академических часов. Время в течение которого обучающийся должен сдать отчет о выполнении лабораторной работы не может превышать трех недель после выполнения работы, но не позднее окончания периода теоретического обучения.

Лабораторная работа выполняется студентом в составе группы, подгруппы или индивидуально, в соответствии с порядком и требованиями, изложенными в методических указаниях к выполнению данной работы. Осуществление других (посторонних) действий, не связанных с выполнением лабораторной работы, не допускается.

Во время выполнения лабораторной работы обучающийся записывает результаты измерений на листе измерений. На основе сведений, содержащихся в листе измерений, обучающийся производит расчеты, согласно предложенной изложенному в методике алгоритму, оформляет их в табличном виде. Делает выводы исходя из полученных результатов.

Отчет о выполнении лабораторной и/или практической работы предоставляется обучающимся в печатном или рукописном виде преподавателю, ответственному за проведение работы. Защита отчета

предполагает наличие вопросов о ходе выполнения лабораторной работы или теоретического задания, её сути и проведенных расчетах. Если обучающийся не способен ответить на задаваемые вопросы, ответ не принимается, а работа считается не сданной.

В случае если оформление отчета и доклад обучающегося во время защиты соответствуют указанным требованиям, обучающийся получает максимальное количество баллов.

Отчет не может быть принят и подлежит доработке в случае:

- отсутствия необходимых разделов,
- отсутствия необходимого графического материала,
- некорректной обработки результатов измерений и т.п.

В отчете о выполнении лабораторной и практической работе должна быть указана следующая информация:

- название лабораторной (практической) работы;
- цель и задачи лабораторной (практической) работы;
- вводные данные по работе (реактивы, оборудование, ...);
- методика проведения исследования или расчета;
- анализ погрешностей (при необходимости);
- результаты.

Успенская Майя Валерьевна
Фокина Мария Ивановна

Руководство к лабораторным работам по технологии переработки полимеров

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А