

**А. М. Тумабаева**

# **КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Учебное пособие**



**Алматы 2016**

А. М. Тумабаева

# КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Учебное пособие*

*Второе издание, дополненное*

Алматы  
«Қазақ университеті»  
2016

УДК 544 (075.8)

ББК 24. 7 я 73

Т 83

*Рекомендовано к изданию Ученым советом  
факультета химии и химической технологии  
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби (протокол №4 от 13.07.2016 г.);  
учебно-методической секцией по химико-технологическим  
специальностям и специальностям профессионального обучения,  
искусства и услуг РУМС высшего и послевузовского образования  
МОН РК при ЮКТУ им. М. Ауэзова  
(протокол №1 от 5.02.2016 г.)*

**Рецензент**

кандидат химических наук **Р.А. Абдыкалыкова**

кандидат химических наук **А.Ж. Керимкулова**

кандидат химических наук, доцент **С.А. Сакибаева**

**Тумабаева А.М.**

Т 83      Контроль качества полимерных материалов: учебное пособие / А.М. Тумабаева. – 2-ое изд., дополн. – Алматы: Қазақ университеті, 2016. – 152 с.

**ISBN 978-601-04-2425-8**

В учебном пособии изложены особенности процесса технологического контроля полуфабрикатов, измерение физико-технологических параметров и объемных характеристик исходного сырья, вопросы проведения входного контроля исходных веществ перед переработкой, а также методы идентификации полимерных материалов и методические указания по выполнению лабораторных работ.

Учебное пособие предназначено для студентов и магистрантов факультета химии и химической технологии, специализирующихся по химии высокомолекулярных соединений.

**УДК 544 (075.8)**

**ББК 24. 7 я 73**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>Основные понятия и определения .....</b>	<b>7</b>
<b>ЧАСТЬ 1</b>	
1.1. Виды контроля и требования к качеству полимерных материалов .....	10
1.1.1. Входной контроль.....	19
1.2. Отбор проб для входного контроля полимерных материалов.....	21
1.2.1. Требования к упаковке.....	22
1.2.2. Принципы обработки проб .....	25
1.2.3. Требования к оборудованию.....	26
1.2.3.1. Оборудование для сокращения пробы.....	26
<b>ЧАСТЬ 2</b>	
2.1. Показатели качества полимерных материалов.....	31
2.1.1. Гранулометрический состав и методы его определения.....	31
2.1.1.1. Ситовой анализ .....	33
2.1.1.2. Микрометрический анализ .....	37
2.1.1.3. Седиментационный анализ .....	38
2.1.1.4. Метод прямого измерения размеров частиц.....	39
2.1.1.5. Влияние дисперсности на свойства изделий и перерабатываемость полимеров.....	40
2.1.1.6. Меры предупреждения брака, связанного с отклонением от нормы гранулометрического состава сырья.....	42
2.2. Показатели свойств порошкообразных материалов .....	43
2.2.1. Объемные характеристики.....	43
2.2.1.1. Влияние объемных характеристик на свойства изделий и перерабатываемость полимеров .....	56
2.3. Сыпучесть порошкообразных материалов и методы его оценки.....	59
2.3.1. Методы оценки сыпучести .....	60
2.3.2. Влияние сыпучести на перерабатываемость полимеров и свойства изделий .....	65
2.4. Методы определения влаги и летучих веществ в полимерных материалах.....	68

2.4.1.	Влияние влаги и летучих на перерабатываемость полимеров и свойства изделий .....	74
2.4.2.	Меры предупреждения брака при переработке сырья с содержанием влаги ниже или выше нормы .....	75
2.5.	Усадка полимерного материала и методы его определения .....	78
2.5.1.	Влияние параметров процесса переработки и свойств сырья на усадку .....	83
2.6.	Термомеханические характеристики полимеров и методы их оценки .....	86
2.6.1.	Определение температуры плавления .....	92
2.6.2.	Влияние термостойкости на перерабатываемость полимеров и свойства изделий .....	101

### **ЧАСТЬ 3**

3.1.	Методы идентификации полимеров .....	105
3.2.	Современные методы идентификации .....	108
3.2.1.	Фурье-инфракрасная спектроскопия .....	110
3.2.2.	Термогравиметрический анализ .....	110
3.2.3.	Дифференциальная сканирующая калориметрия .....	111
3.2.4.	Термомеханический анализ .....	112
3.2.5.	Ядерный магнитный резонанс .....	112
3.2.6.	Хроматография .....	113
3.2.7.	Масс-спектроскопия .....	113
3.2.8.	Микроскопия .....	114
3.3.	Определение вида пластмассы по образцу .....	115

<b>ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ .....</b>	<b>121</b>
----------------------------------	------------

<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>150</b>
-------------------------	------------

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на основе достижений химии высокомолекулярных соединений можно получить материалы с заданными свойствами, которыми не могут обладать природные соединения. Благодаря своим уникальным потребительским свойствам полимеры в последнее время нашли широкое применение в современном мире. В связи с чем, на полимерные материалы часто возлагаются ответственные задачи при создании конструктивно сложных материалов, например, мембран для ультратонкой очистки и разделения веществ на молекулярном уровне, анизотропных сред с перестраиваемой архитектурой, при изготовлении сложных элементов различных приборов и устройств (микроэлектроника), при создании древеснополимерных композитов.

В связи с этим, очень быстро развивается технология создания системы контроля качества полимерных материалов, так как, научно-технический прогресс требует качественные материалы с новыми технологическими свойствами. А это, в свою очередь требует повышения работы комплексной системы регулирования качества продукции.

Создание лаборатории для технологического контроля качества продукции является сложным и дорогостоящим процессом. Однако всем производителям полимерных материалов необходимо осуществлять контроль за показателями качества. Необходимо, чтобы каждый производитель контролировал все требуемые измерения с точностью, которую можно достигнуть только на определенном оборудовании. Для небольшой компании более разумно передавать образцы продукции в специализированные сертифицированные испытательные лаборатории, оснащенные специальным оборудованием, выполняющих испытания по стандартизованным методикам. А также, необходим входной контроль качества сырья, соответствие цвету, размерам гранулята, наличию посторонних включений и сте-

пени запыленности, проверка наличия в полимерной композиции, например скользящих добавок, плотность, сыпучесть или насыпная плотность.

Согласно действующим нормативным документам, все рабочие технологических предприятий по переработке полимерных материалов в изделия должны обладать знаниями технологических процессов, обеспечить выпуск изделий со стабильными качественными показателями, а также уметь идентифицировать полимерные материалы.

Система выбора оптимального режима переработки пластмассовых материалов заключается в тщательном изучении комплекса первоначальных свойств полимерных материалов, которые рассматриваются в данном учебно-методическом пособии.

В предложенном учебном пособии изложены вопросы проведения входного контроля исходных веществ перед переработкой, особенности процесса технологического контроля полуфабрикатов, измерение физико-технологических параметров и объемных характеристик сырья, а также методы идентификации полимерных материалов.

Учебное пособие предназначено для студентов и магистрантов факультета химии и химической технологии специализирующихся по химии высокомолекулярных соединений, которые знакомы с основными понятиями и законами химии и физики высокомолекулярных соединений, методами их синтеза, кинетическими и термодинамическими закономерностями полимеризации и поликонденсации, фазовыми и физическими состояниями полимеров. Изложенный в учебном пособии материал ознакомит студентов со спецификой физико-химических методов анализа применительно к полимерным материалам, а выполнение практических работ на современном оборудовании поможет получить будущим дипломированным специалистам навыки работы, что может быть в дальнейшем использовано в научных и заводских лабораториях.

## **Основные понятия и определения полимерных материалов**

Качество продукции – это перечень свойств продукции, которое определяют ее пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением. Количественная сторона качества материала выражается через ее свойства. Показатель качества продукции (ПКП) – это количественная характеристика одного или нескольких свойств материала, которая рассматривает условия ее создания или потребления. В технологии переработки и контроля качества полимерных материалов используется широкая номенклатура показателей качества продукции. С помощью ПКП можно оценить соответствие качества исходного сырья и материалов требованиям нормативно-технической документации, а также можно прогнозировать их технологическое свойство и определять возможность приготовления изделий с заданными свойствами.

Показатели качества продукции можно делить на единичные (характеризует одно свойство), комплексные (характеризует несколько свойств), определяющие (принимают решение по оценке ее качества), интегральные (отношение суммарного полезного эффекта от эксплуатации или потребления продукта к суммарным затратам на его создание и эксплуатацию).

При изучении качества полимерных материалов можно использовать как единичные, так и комплексные показатели качества. Скажем, плотность или угол естественного откоса являются единичными показателями сырья, а показатель шприцуемости по Гарвею представляет собой комплексный показатель, характеризующий одновременно шероховатость поверхности, остроту и непрерывность кромок экструдата и соответствие профиля заданным размерам. Показатель шприцуемости по Гарвею вычисляется в баллах.

Основное значение показателя качества продукции – это те значение показателя качества, которое принимают за основу при сравнительной оценке качества продукции. Уровень качества продукции это относительная характеристика качества продукции, которая основывается на сравнении значений показателя



качества оцениваемой продукции с базовыми значениями соответствующих показателей, регламентированными нормативно-технической документацией.

Для определения показателей качества материалов можно применять следующие методы:

а) Измерительный метод. Этот метод основан на информацию, которую получают с использованием технических средств измерения;

б) Расчетный метод. Этот метод основан на использование теоретических или экспериментальных зависимостей показателей качества продукции от ее параметров;

с) Органолептический метод, этот метод базируется на восприятии органов чувств;

д) Экспертный метод, он основан на решении экспертов;

е) Социологический, базирующийся на анализе мнений потребителя.

Под оценкой уровня качества понимают совокупность мероприятий, включающую выбор номенклатуры ПКП, определение значений этих показателей и сопоставление их с базовыми.

Оценка уровня качества состоит из следующих этапов:

- 1) выбор номенклатуры показателей расчета и обоснование ее необходимости и важности;
- 2) выбор или разработка методов определения значений показателей качества;
- 3) выбор базовых значений показателей качества;
- 4) определение фактических значений показателей качества и их сопоставление с базовыми;
- 5) сравнительный анализ вариантов возможных решений и нахождение наилучшего;
- 6) обоснование рекомендаций для принятия управляющих решений.

Существующие методы оценки уровня качества делятся на дифференциальный (используется единичный показатель качества), комплексный (используют комплексные показатели качества), смешанный (используют единичные комплексные показатели качества) и статистический (здесь используется математическая статистика).

В технологии полимерных материалов используются все перечисленные методы оценки уровня качества. Например, гранулометрический состав, объемные характеристики, сыпучесть и другие ПКП используются для оценки качества порошкообразных термопластов, реактопластов, термоэластопластов, резиновых смесей и сыпучих компонентов уретановых олигомерных композиций (диамет  $X$ , толуилендиамин, порошкообразные наполнители и красители и др.). Примером ПКП, специфических для отдельных типов материалов, являются реокинетические характеристики, которые используются для оценки технологических свойств реактопластов, резиновых смесей и реакционноспособных уретановых композиций на основе олигомеров.

Контроль качества полимерных материалов является проверкой соответствия показателей качества материала установленным требованиям. Управление качеством продукции состоит из действий, которые проводятся при создании, эксплуатации или потреблении продукции в целях установления, обеспечения и поддержания необходимого уровня ее качества.

## ЧАСТЬ 1

### 1.1. Виды контроля и требования к качеству полимерных материалов

В связи с ожидаемым вступлением нашей республики во Всемирную торговую организацию реализация программы «Качество» на 2001-2005 г. (2 мая 2001 г.) имеет огромное значение для наших предприятий независимо от сферы их деятельности, размеров, формы собственности. Основная тяжесть предстоящих преобразований по совершенствованию форм и методов управления, внедрению систем менеджмента качества ляжет на них.

Для создания системы менеджмента качества требуется стратегическое решение организации. На разработку и внедрение системы менеджмента качества организации влияют:

- a) бизнес-среда, изменения или риски, связанные с этой средой;
- b) изменяющиеся потребности;
- c) конкретные цели;
- d) выпускаемая продукция;
- e) применяемые процессы;
- f) размер и структура организации.

Стандарт (СТ РК ИСО 9001-2009) не предполагает единообразия в структуре систем менеджмента качества или единообразия документации.

Требования к системе менеджмента качества, установленные в настоящем стандарте, дополняют требования к продукции.

Настоящий стандарт может использоваться внутренними и внешними сторонами, включая органы по сертификации, с целью оценки способности организации выполнять требования потребителей, законодательные и нормативные требования к продукции и собственные требования организации.

При разработке настоящего стандарта были учтены принципы менеджмента качества, установленные в ISO 9000 и ISO 9004.

**ISO 9000** – (ISO, International Organization for Standardization) серия международных стандартов, описывающих требования к системе менеджмента качества организаций и предприятий.

Серия стандартов ISO 9000 разработана Техническим комитетом 176 (ТК 176) Международной организации по стандартизации. В основе стандартов лежат идеи и положения теории всеобщего менеджмента качества (TQM).

Принято считать, что при разработке первой версии стандартов ISO 9000 ТК 176 руководствовался британским стандартом BS 5750, разработанным Британским институтом стандартов (BSI). В свою очередь, считается, что британский стандарт базировался на отраслевых стандартах ВПК.

ISO 9000 не является стандартом качества собственно продукта и непосредственно не гарантирует высокое качество продукции.

Цель серии стандартов ISO 9000 – стабильное функционирование документированной системы менеджмента качества продукции предприятия-поставщика. Исходная направленность стандартов серии ISO 9000 была именно на отношения между компаниями в форме потребитель/поставщик. С принятием в 2000 году третьей версии стандартов ISO 9000 большее внимание стало уделяться способностям организации удовлетворять требования всех заинтересованных сторон: собственников, сотрудников, общества, потребителей, поставщиков. ISO 9004 делает акцент на достижение устойчивого успеха. Указанные стандарты помогают предприятиям формализовать их систему менеджмента, вводя такие системообразующие понятия, как внутренний аудит, процессный подход, корректирующие и предупреждающие действия.

Стандарт ISO 9000 является фундаментальным, принятые в нем термины и определения используются во всех стандартах ISO серии 9000. Этот стандарт закладывает основу для понимания основных элементов системы менеджмента качества продукции согласно стандартам ISO серии 9000. ISO 9000 определяют 8 принципов менеджмента качества, а также использование процессного подхода с целью постоянного улучшения.

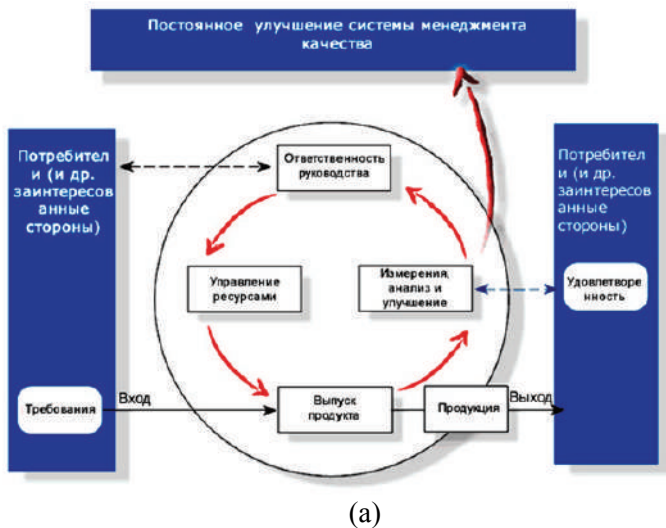


Рис. 1. (a) и (b) «выпуск продукции»

Процессы создания продукции входят в цепь «поставщик – организация – потребитель» и на рисунке 1 (а) и (б) показаны как «выпуск продукции».

Только данные процессы добавляют ценность, потому что создают то, что установлено в договоре с потребителем, остальное – вспомогательные, поддерживающие процессы.

ИСО 9001 не единственный стандарт, излагающий требования к системе качества организации. Существуют и другие, более специализированные стандарты систем качества. Есть отдельный стандарт для фармацевтики, отдельный стандарт для телекоммуникационной отрасли и авиации, отдельный стандарт для пищевой промышленности. Отдельный стандарт для производителей автокомпонентов представляет собой расширенную версию ИСО 9001.

Целью стандартов **ISO 9001** является не достижение однородности подходов к менеджменту качества, а выработка индивидуальных инновационных подходов для постоянного улучшения бизнеса конкретного предприятия. Идеи, составляющие теоретическую основу стандартов **ISO 9001**, дают возможность взглянуть на нужды заказчика с учетом интересов всех заинтересованных сторон.

В настоящее время применяется *межгосударственный стандарт (ГОСТ), которая принимается Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации России*. Этот документ имеет силу (если не заменён национальным стандартом) во многих странах включая Республику Казахстан.

### ***Государственные стандарты Республики Казахстан (ГОСТ РК)***

Порядок разработки, согласования, принятия, учета, изменения и отмены государственных стандартов устанавливается уполномоченным органом.

Государственные стандарты являются обязательными в случае, если законы или технические регламенты Республики Казахстан содержат указания об этом.

*Государственные стандарты подразделяются на:*

- 1) основополагающие стандарты, устанавливающие общие организационно-методические положения государственной системы технического регулирования;
- 2) стандарты на продукцию, услугу, которые устанавливают требования к однородным группам продукции, услуги и при необходимости к конкретной продукции, услуге;
- 3) стандарты на процессы;
- 4) стандарты на методы контроля продукции, услуги, процессов.

Основополагающие государственные стандарты разрабатываются предприятиями уполномоченного органа.

Нормы и стандарты иностранных государств, международных организаций могут применяться в качестве основы при разработке государственных стандартов Республики Казахстан полностью или частично, за исключением случаев, когда данные стандарты являются неэффективными или неподходящими для достижения целей.

*В государственных стандартах могут устанавливаться:*

- 1) необходимые требования по безопасности продукции, процессов, обеспечивающие соблюдение требований, установленных техническими регламентами;
- 2) требования к классификации продукции, услуги;
- 3) показатели унификации, совместимости и взаимозаменяемости продукции;
- 4) термины и определения;
- 5) показатели функционального назначения, включая потребительские свойства и характеристики продукции, услуги;
- 6) правила приемки, упаковки, маркировки, транспортировки, хранения, утилизации и уничтожения;
- 7) методы испытаний качества и безопасности;
- 8) требования к сохранению и рациональному использованию всех видов ресурсов;
- 9) требования к организации производства, обеспечивающие внедрение систем менеджмента;

1. Положения организационно-методического характера для определенной области деятельности, а также общетехнические нормы и правила.

Государственные стандарты применяются в равной мере независимо от места происхождения продукции, услуги.

***Общий порядок проведения работ по подтверждению соответствия продукции***

- подача заявки Заявителем на бланке установленного образца с приложением комплекта документов (инвойс или счет-фактура или накладная, ГДТ - грузовая таможенная декларация);
- принятие решения по заявке, в том числе выбор схемы сертификации;
- заключение договора между Заявителем и органом по подтверждению соответствия;
- идентификация, отбор образцов и их испытание в испытательном центре ТОО «КАЗЭКСПОАУДИТ»;
- анализ состояния (оценка) производства с составлением акта, отбором образцов и проведением испытаний на заводе-изготовителе (если это предусмотрено схемой сертификации);
- анализ полученных результатов и принятие решения о выдаче (об отказе в выдаче) Сертификата соответствия;
- регистрация Сертификата соответствия в Реестре Государственной системы технического регулирования Республики Казахстан (ГСТР РК);
- выдача Сертификата соответствия Заявителю;
- осуществление инспекционного контроля за сертифицированной продукцией (если это предусмотрено схемой сертификации) – предоставление информации о результатах сертификации в уполномоченные органы ГСТР РК.

***Анализ состояния (оценка) производства***

В зависимости от схемы сертификации проводится анализ состояния производства продукции.



Для проведения работ по анализу (оценке) производства эксперты-аудиторы и технические эксперты Органа по подтверждению соответствия (ОПС) и Испытательного центра (ИЦ) ТОО «КАЗЭКСПОАУДИТ» выезжают на завод-изготовитель заявленной на сертификацию продукции.

Порядок анализа состояния производства сертифицируемой продукции устанавливается в нормативных документах на данную продукцию. При этом проверяются:

- 1) обеспеченность нормативными и техническими документами, их состояние;
- 2) соблюдение технологического процесса и состояние его метрологического обеспечения;
- 3) наличие системы входного, приемочного контроля и периодических испытаний;
- 4) наличие системы технического обслуживания и ремонта оборудования и средств испытаний;
- 5) обеспеченность сырьем и материалами;
- 6) стабильность качества сертифицируемой продукции;
- 7) наличие условий хранения;
- 8) наличие учета и анализа рекламаций.

Для отдельных схем сертификации, а так же если нормативными документами установлены испытания, связанные с большими затратами средств, времени и для трудно транспортируемых изделий, когда проведение сертификационных испытаний является сложным, а отбор образцов дорогостоящим, ОПС может принять решение о совмещении сертификационных испытаний с испытаниями, проводимыми в процессе производства с участием представителей ОПС и ИЦ в соответствии с методикой проведения испытаний определенной областью аккредитации.

Данные испытания проводятся в порядке, установленном для сертификационных испытаний.

Результаты анализа состояния производства оформляются *актом* с соответствующим выводом, и направляется заявителю. В случае отрицательных результатов проверки, работа по сертификации заявленной продукции по выбранной схеме прекращается, о чем Орган по подтверждению соответствия в трехдневный срок письменно извещает заявителя.

После устранения выявленных недостатков или выбора иной схемы сертификации заявитель представляет новую заявку на сертификацию.

### ***Инспекционный контроль***

1. Инспекционный контроль за ранее сертифицированной продукцией осуществляет Орган по подтверждению соответствия (ОПС), выдавший Сертификат.

Инспекционный контроль за сертифицированной продукцией проводится, (если это предусмотрено схемой сертификации), в течение всего срока действия Сертификата не реже одного раза в год в форме периодических и внеплановых проверок, включающих испытания образцов продукции и другие проверки, необходимые для подтверждения, что реализуемая продукция, продолжает соответствовать установленным требованиям, подтвержденным при сертификации.

Периодичность инспекционного контроля определяет ОПС, выдавший Сертификат. Внеплановые проверки могут проводиться в случаях поступления информации о претензиях к качеству продукции от потребителей, торговых организаций, а также Органов, осуществляющих государственный контроль за объектом, на который выдан Сертификат.

2. Критериями для определения периодичности и объема инспекционного контроля являются степень потенциальной опасности продукции, стабильность производства, объем выпуска, наличие системы менеджмента, стоимость проведения инспекционного контроля и так далее.

Объем, содержание и порядок проведения инспекционного контроля устанавливается органом по подтверждению соответствия.

3. Инспекционный контроль, как правило, содержит следующие виды работ:

1) анализ поступающей информации о сертифицированной продукции;

2) проверка соблюдения условий, необходимых для выпуска продукции стабильного качества;

3) проведение испытаний продукции и анализ их результатов;

4) оформление результатов контроля и принятие решений.

При наличии Сертификата на систему менеджмента качества конкретной продукции и положительных результатов инспекционного контроля за ним, анализ условий для выпуска продукции стабильного качества не проводится.

4. Результаты инспекционного контроля оформляют актом произвольной формы, в котором дается оценка результатов испытаний образцов и других проверок, делается заключение о состоянии производства сертифицированной продукции и возможности сохранения действия выданного Сертификата.

Акт хранится в ОПС не менее трех лет, а его копии направляются заявителю (изготовителю, продавцу) и в организации, принимавшие участие в инспекционном контроле.

5. По результатам инспекционного контроля ОПС может приостановить или отменить действие Сертификата в случае несоответствия сертифицированной продукции требованиям нормативных документов, в случаях:

1) отрицательного результата испытаний продукции при инспекционном контроле;

2) изменения нормативного документа на продукцию или метода испытаний без соответствующего уведомления ОПС;

3) изменение конструкции (состава), комплектности продукции, организации и (или) технологии производства, без соответствующего уведомления ОПС;

4) изменения (невыполнения) требований технологии производства продукции;

5) изменения (невыполнения) методов контроля и испытаний, системы менеджмента без согласования с ОПС.

6. Решение о приостановлении действия Сертификата принимается в случае, если путем корректирующих мероприятий, согласованных с ОПС, его выдавшим, заявитель может устранить обнаруженные причины несоответствия и подтвердить без дополнительных испытаний соответствие продукции нормативным документам в Испытательном центре при повторном инспекционном контроле.

### ***1.1.1. Входной контроль***

Качество изделий из полимерных материалов в первую очередь зависит от качества сырья (порошкообразных или гранулированных термопластов, термореактивных пресс-порошков, каучуков, олигомеров, наполнителей – техуглерода, каолина, кварца и т.д., ингредиентов резиновых смесей, армирующих материалов – корда, металлической проволоки и т.д.).

Сырье, которое предназначено для переработки в изделия, контролируются как на заводе, так и на перерабатывающем предприятии. Отдел технического контроля (ОТК) (или отдел контроля качества ОКК) завода-изготовителя проводит так называемые маркировочные анализы, т. е. контролирует соответствие свойств материала значениям, указанным в СТ РК. В СТ РК включают обязательные нормы для материала: отбора проб, внешний вид, свойства, способ получения, методы испытаний, способы упаковки и транспортировки. Если данный полимерный материал не выпускается серийно, а его производство находится в стадии исследования, то показатели качества и другие обязательные нормы этого продукта регламентируются временными техническими условиями (ВТУ). Когда продукт переходит к серийному выпуску, ВТУ принимают форму технических условий (ТУ) или межреспубликанских технических условий (МРТУ), которые при дальнейшем пересмотре могут утверждаться в виде СТ РК.

Предприятия, которые перерабатывают полимерные материалы, с помощью центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) или контрольных лабораторий, входящих в структуру ОКК, осуществляют контроль поступившего сырья и полимерных материалов. Сырье и полимерные материалы, качество которых сравнительно стабильно, анализируют выборочно (25-50% от поступающих партий), а продукты, отличающиеся на данном этапе неоднородностью, контролируют полностью все партии. Из полученных результатов зависит дальнейшее использование партий сырья, т.е. подлежит ли материал к рекламации или будет использоваться по назначению.

Результаты входного контроля сырья и полимерных материалов систематически сопоставляют с требованиями нормативно-технической документации и данными заводов-поставщиков, кроме того проводят анализ на стабильность качества по отдельным продуктам, составляют месячные, квартальные и годовые отчеты по качеству сырья и полимерных материалов.

На промышленных предприятиях, которые занимаются переработкой полимерных материалов, переработка материалов совмещена с изготовлением этих материалов или полуфабрикатов (термореактивные пресс-порошки или волокниты, резиновые смеси, олигомерные полупродукты и др.). В этом случае параллельно с входным контролем сырья проводится операционный (межцеховой) контроль качества полуфабрикатов для проверки их состава, качества диспергирования и перемешивания компонентов, а также оценки технологических свойств полученного материала. Например, при изготовлении резиновых смесей по окончании процесса смешения контролируют следующие показатели качества, такие как плотность, пластозластические свойства, вулканизационные характеристики и физико-механические показатели вулканизатов.

А в других таких заводах полимерные смеси или олигомерные полупродукты часто изготавливают прогрессивным поточным методом, т.е. материалы после изготовления сразу подают на переработку. В условиях поточного производства для анализа смесей используют экспресс методы, продолжительность экспресс метода не должна превышать отрезок времени между изготовлением и переработкой полимерного материала.

Экспресс-контроль – это высокоточное и кратковременное лабораторное испытание материала, которое проводится для подтверждения соответствия его свойств заданным показателям качества. Экспресс-контроль является разновидностью операционного контроля. Этот метод не должен дать возможность поступления на последующие технологические операции некачественного полуфабриката.

Обычно, при экспресс-контроле устанавливают 2-3 показателя качества. Например, на шинных и резинотехнических заводах

при экспресс-контроле резиновых смесей определяют твердость, плотность и пластичность. Весьма оперативным и информативным методом экспресс-контроля является виброреометрия. С помощью этого метода технологические свойства резиновых смесей контролируют путем сопоставления фактической реограммы с шаблоном. Результаты входного анализа и операционного контроля сообщают производственному персоналу цехов и участков переработки полимерных материалов.

Контролеры качества продукции и технологического процесса на предприятиях по переработке полимерных материалов должны знать стандарты и ТУ на сырье и готовую продукцию, виды и свойства перерабатываемых материалов по обслуживаемым цехам, правила отбора и подготовки проб, методики и приборную технику для проведения анализа, влияние состояния оборудования на качество выпускаемой продукции и т.д.

Технические специалисты (машинисты червячных машин, каландров, протекторных агрегатов, операторы литьевых машин, экструзии и др.) также должны иметь представление о методах контроля технологических свойств сырья, знать, влияние тех или иных свойств исходного сырья на технологические параметры процесса и качество получаемых изделий.

Имея достоверные сведения о качестве сырья, его технологических свойствах, технолог цеха, мастер и рабочие смогут правильно выбрать технологический режим работы оборудования, провести компенсацию возможных отклонений параметров качества сырья корректированием параметров переработки и предотвратить появление брака.

## **1.2. Отбор проб для входного контроля полимерных материалов**

Предприятия, которые выпускают полимерные материалы, гарантируют соответствие продукции требованиям СТ РК или ТУ только при соблюдении потребителем установленных условий их транспортировки и хранения.

### ***1.2.1. Требования к упаковке***

Упаковка продукта должна обеспечить сохранность чистоты материалов и предохранение их от влаги. Как правило, на заводе-изготовителе полимерные материалы упаковывают в многослойные бумажные мешки (не менее четырех слоев бумаги) или в полиэтиленовые одно-, двух- и многослойные, которые можно вкладывать в влагостойкие мешки. Допускается упаковка в бумажные мешки с внутренним полиэтиленовым вкладышем или полиэтиленовым покрытием, а также в оцинкованные или алюминиевые фляги, контейнеры, цистерны. Горловина мешка должна быть плотно обвязана или заварена. Масса мешка не должна превышать 25 кг.

К каждому тарному месту прикрепляется бирка или наклеивают этикетку. В этикетке согласно СТ РК 242-92 должны быть указаны: название завода-изготовителя или его товарный знак; название продукта; номер партии; номер серии; масса нетто и брутто; номер места; дата изготовления; обозначение стандарта. А также, на транспортную тару необходимо наносить маркировку с обозначением дополнительных сведений: цвет, применяемый краситель и т.д.

Упакованные полимерные материалы транспортируют в чистых и сухих транспортных средствах с обязательным предохранением от попадания прямых солнечных лучей и атмосферных осадков. При хранении сырья необходимо соблюдать следующие условия: материалы хранят в закрытом помещении при температуре не выше 25°C, вдали от отопительных приборов. Относительная влажность воздуха в хранилищах не должна превышать нормальной (60-70%). При хранении сырья нельзя допускать загрязнения продукта и его слеживания. Материалы должны быть разложены по партиям. Партией считают количество однородного по показателям материала, сопровождаемое одним удостоверением о качестве. При перевозке в мешках масса партий может быть от нескольких десятков килограммов до нескольких тонн (в зависимости от вида материала). При перевозке в контейнерах или цистернах масса партии определяется объемом тары.

Для каждого полимерного материала в ГОСТе или ТУ указывается гарантийный срок хранения: например, для аминопластов 3,5-5 мес, поливинилхлорида 1 год, полиамида 1 год, фенопластов 3-8 месяцев. По истечении гарантийного срока перед применением данного материала следует проверить соответствие его качественных показателей ГОСТу или ТУ.

При проведении контроля сырья отбирают пробы от 10% единиц упаковки, но не менее чем от трех. Если получаются неудовлетворительные результаты испытаний хотя бы по одному из показателей, то проводят повторные испытания по всем показателям из вновь отобранной пробы от удвоенного числа единиц упаковки. При получении неудовлетворительных результатов повторных испытаний хотя бы по одному показателю всю партию продукта бракуют. Результаты повторной проверки являются окончательными и распространяются на всю партию. Важнейшее значение имеют правильный отбор и подготовка пробы сырья для анализа. Испытанию подвергают среднюю пробу сырья, т.е. количество материала, взятое из общей массы и по составу соответствующее среднему составу всего продукта. Методика отбора средней пробы материалов включает отбор первичной и лабораторной проб. Лабораторную пробу получают из первичной после измельчения, перемешивания и сокращения.

Для первичной пробы сырье (гранулы, порошок, куски) отбирают приблизительно в равных количествах из разных мест тары – верхнего, среднего и нижнего слоев материала. При отгрузке сырья в контейнерах или цистернах пробы отбирают не менее чем из трех мест по высоте этих видов тары.

При отборе проб сыпучих материалов необходимо применять щуп – специальное приспособление, представляющее собой металлический, узкий, заостренный внизу желоб (рис. 2,а). С помощью рукоятки щуп ввинчивают в массу материала, при этом сыпучий продукт проникает в желоб. На рисунке 2,б представлена более совершенная конструкция щупа, позволяющая отбирать пробу с заданной глубины слоя сырья и устранившая возможность смешения отдельных проб. Щуп состоит из отдельных, изолированных друг от друга, секций 1. Доступу материала в секции при введении щупа в слой сырья и



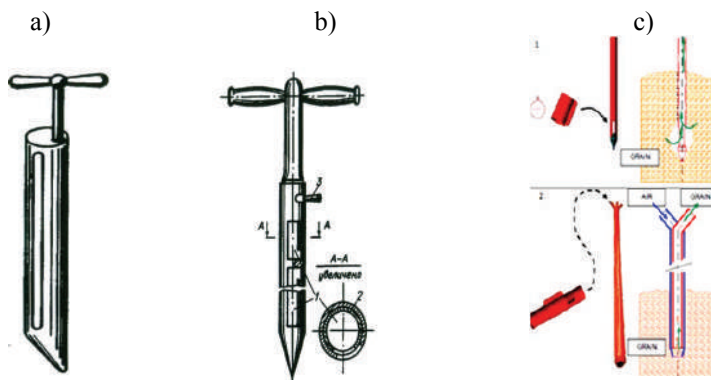
его выведении препятствует заслонка 2, вращающаяся с помощью рукоятки 3 вокруг оси щупа. С помощью щупа отбирают пробы и пастообразных материалов. При этом необходимо получить пробы массы по всей толще материала. Пробы сырья в виде кусков и волокнитов отбирают вручную. Обязательным условием при отборе проб является сохранение в пробе соотношения между крупными и мелкими кусками, имеющимися в исходном материале.

HERON 3000 – это новейшая система автоматического отбора проб зерна, основана на известном проекте HERON, изготовленном 30 лет назад в соответствии с требованиями Международной организации по Стандартизации ISO EN 13690/19999.

HERON предлагает два типа зондов (щупов) (рисунк 2,с):

1. Обычный зонд, работающий на принципе всасывания, используется уже 20 лет. Зерно всасывается через два боковых отверстия по всей высоте кузова до его дна. Острые конической формы позволяет работать с плотным или сложным материалом.

2. Двухканальный зонд, работающий с помощью подачи вторичного воздуха. В данном случае всасывается только то, что находится непосредственно в отверстии для отбора, т.к. всасывание происходит непрерывно с момента опускания зонда в зерно до контакта с дном кузова, получаем образец, репрезентативность которого гарантируется по всей длине кузова.



**Рис. 2.** Щупы для отбора проб сырья:  
(b) 1 – секции, 2 – заслонка, 3 – рукоятка

Чтобы взять пробу, по всей высоте насыпи в кузове используется система «касания дна кузова». Щуп сначала опускается в зерно и отбирает пробу. Щуп поднимается только в том случае, если он коснулся дна кузова транспортного средства. Когда щуп достигает дна кузова, активизируется контактор. Контактор посылает сигнал на блок управления – происходит подъем щупа и возврат его в исходную позицию. Такая конструкция гарантирует отбор пробы по всей высоте насыпи в кузове.

Система пробоотборника очень быстра и позволяет щупу проникнуть сквозь нагруженное зерно, в нескольких местах отбирая пробу за минимальный отрезок времени.

Скорость каждого отбора – менее 5 секунд достаточно для того, чтобы щуп опустился в продукт, достиг дна кузова, и поднялся обратно.

Отобранная проба попадает в приемную кабину, это сертифицированная и модернизированная модель кабины (в отличие от предыдущей модели, у новой – уменьшены размеры, также, за счет того, что приемный стакан плотно прилегает к верхней стенке кабины, на которой есть специальная резиновая вставка, процесс отбора пробы происходит без попадания пыли в лабораторию).

Прежде чем попасть в приемный стакан, отобранная проба, попав в приемную кабину, попадает в циклофильтр. Варианты извлечения отобранной пробы из циклофильтра могут быть разнообразными, это может быть и ручной метод, и с помощью электрической заслонки, в большинстве случаев циклофильтр разгружается с помощью пневматической задвижки. Для трудно сыпучих материалов предусмотрена установка вибратора, который может быть установлен как непосредственно на циклофильтр или на любой другой отрезок цикла.

### ***1.2.2. Принципы обработки проб***

Главная задача подготовки проб заключается в делении ее на одну или несколько частей, каждая из которых меньше, чем первоначальная проба.

Главный принцип состоит в сохранении исходного состава отобранной пробы на всех этапах пробоподготовки.

Каждая часть пробы должна быть представительна по отношению к исходной пробе. Для этого каждая частица пробы до сокращения должна иметь равную вероятность попасть в подпартию в ходе сокращения. При подготовке проб используют два основных метода:

- сокращение пробы путем деления;
- измельчение пробы.

Необходимо избегать потери мелких частиц в ходе подготовки проб. При подготовке пробы для определения массовой доли влаги сокращение следует проводить методом, не противоречащим требованиям ГОСТ Р 54186 и ГОСТ Р 54192. Для определения массовой доли влаги рекомендуется брать отдельную пробу (из-за возможности изменения содержания влаги при подготовке пробы). При работе с материалами, которые должны быть испытаны на содержание влаги, необходимо исключить значительное нагревание и риск высыхания пробы.

### ***1.2.3. Требования к оборудованию***

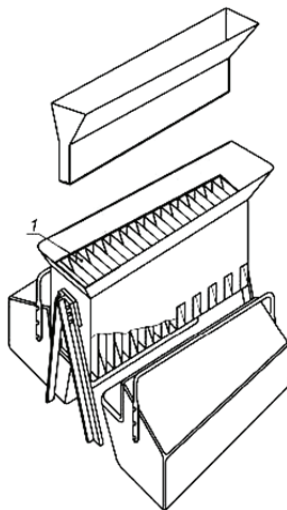
#### *1.2.3.1. Оборудование для сокращения пробы*

##### *Сократитель*

Сократитель должен иметь, по крайней мере 16 прорезей с прилегающими канавками для направления материала в различные емкости, ширина которых должна быть не менее чем в 2,5 раза больше номинального верхнего размера частиц материала, который должен быть сокращен (см. рисунок 3).

##### *Вращающийся делитель пробы*

Вращающийся делитель пробы имеет подающий механизм, расположенный так, чтобы делитель совершил не менее 20 оборотов до тех пор, пока проба будет разделена. На рисунке 4 приведен пример устройства вращающего делителя.



**Рис. 3.** Пример сократителя пробы  
1 – прорезь, ширина которой в 2,5 раза превышает  
номинальный верхний размер материала

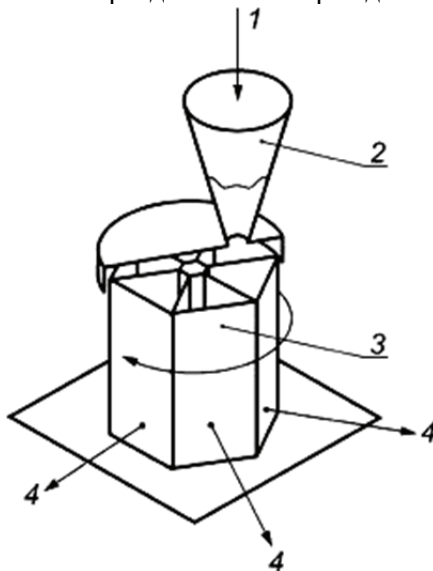
Внутренние размеры оборудования, куда подается проба, должен быть не менее чем в 2,5 раза шире номинального верхнего размера материала, который должен быть обработан.

Отобранные разовые пробы соединяют и тщательно перемешивают. При необходимости материал может быть измельчен вручную или с помощью дробилок. Небольшие порции сырья перемешивают совком, а если масса суммарной пробы значительна, то ее насыпают лопаткой в виде конуса и перемешивают, несколько раз перемещая с места на место. Проводя далее специальную операцию – сокращение, получают лабораторную пробу, которая по составу соответствует первичной пробе.

Для осуществления отбора проб наиболее распространенным методом сокращения пробы является метод квартования.

На рисунке 5 приведен пример отбора пробы, который проводится таким образом: пробу насыпают на ровную поверхность в виде конуса (*a*), затем в вершину конуса вставляют вертикально тонкую деревянную дощечку (*b*), поворачивая которую

вокруг оси конуса, превращают конус в диск (с). Далее диск подвергают квартованию: рассечению глубокими взаимно перпендикулярными бороздами на четыре одинаковых сектора.



**Рис. 4.** Пример вращающего делителя

1 – подающий механизм; 2 – воронка;  
3 – вращающийся приемник; 4 – разделитель проб

Удалив два противоположных сектора (d), перемешивают два оставшихся и повторяют при необходимости операцию квартования до тех пор, пока не останется масса, соответствующая требуемой по ГОСТу.

Полученную общую пробу помещают в чистую сухую плотно закрывающуюся металлическую или стеклянную банку или полиэтиленовый пакет. В тару наклеивают этикетку, которая содержит названия завода-изготовителя сырья, названия продукта, номера партии и даты отбора пробы и подпись отобравшего персонала ОКК. Лабораторные пробы отбирают из общей пробы способом вычерпывания. При этом пробу разравнивают на деревянной, или металлической поверхности в виде диска и делят бороздами на несколько взаимно перпендикуляр-

ных рядов. Далее пробу отбирают в шахматном порядке из центральной части полученных квадратов на полную глубину.

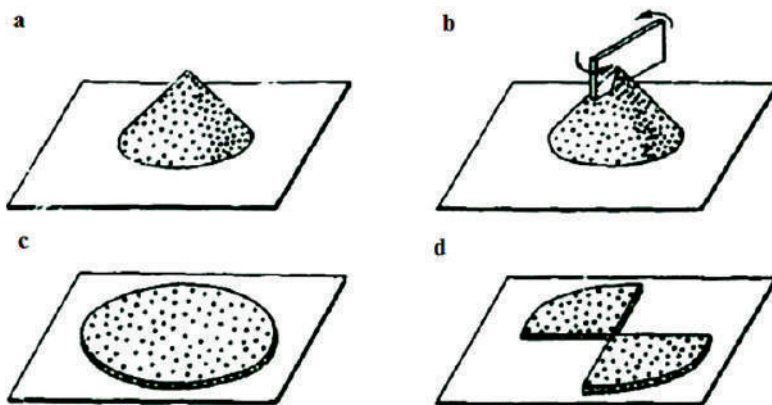


Рис. 5. Схема квартования пробы сырья

Для того чтобы получить воспроизводимые результаты при анализе свойств сырья пробы материалов подвергают кондиционированию перед испытаниями, т.е. выдерживают при определенной температуре и относительной влажности воздуха в помещении или специальной камере. Условия и продолжительность выдержки образцов регламентируются ГОСТами и ТУ на материал.

Для анализа жидких олигомеров отбор проб производится из емкостей через сливное отверстие специальным отборником с мерной шкалой (или заданной вместимости), а также посредством специально предусмотренных на емкостях для хранения кранов для отбора проб. Пробы отбираются в банки, стаканы или другую мелкую тару. Для предотвращения взаимодействия образцов с влагой воздуха их хранят в атмосфере осушенного воздуха (азота) или в вакуумном шкафу.

Для анализа из листованных резиновых смесей отбор проб производят на стадии охлаждения в установках фестонного типа (если они оснащены автоматическим устройством для вырубki

образцов) либо вручную (ножом) от смеси, уложенной на поддоне, от одного или нескольких мест. Количество отобранной смеси зависит от планируемых видов испытаний. Отобранные образцы маркируют и передают в контрольную лабораторию, где из смеси изготавливают образцы в соответствии с формой и размерами, регламентированными ГОСТами и ТУ.

## ЧАСТЬ 2

### 2.1. Показатели качества полимерных материалов

#### 2.1.1. Гранулометрический состав и методы его определения

В таблице 1 приведены основные показатели качества полимерных материалов и рекомендации по их выбору применительно к основным типам полимеров.

Гранулометрический (фракционный) состав полимерных материалов характеризуется размером отдельных частиц и содержанием частиц различных размеров (фракций), выражаемым, как правило, в процентах к общей массе материала. Гранулированные полимерные материалы состоят из частиц приблизительно одинаковой формы и размеров. Единичные гранулы отличаются по размерам обычно не более чем на 30-40%. Иногда в гранулированном материале присутствуют более крупные включения, состоящие из нескольких гранул (непрорезанные гранулы), и пылевидные частицы, но их содержание невелико (3-4%).

Порошкообразные полимерные материалы, как правило, являются полидисперсными (содержат зерна различного размера) и состоят из частиц, существенно отличающихся друг от друга по форме. Фракционный состав и форма порошков во многом зависят от способа их получения. Порошки таких полимеров, как, например, поливинилбутираль, эмульсионный поливинилхлорид, суспензионный полистирол, содержат частицы размером от долей микрометра до нескольких микрометров, а порошки, изготовленные путем механического дробления (в основном, пресс-порошки) состоят из частиц размером от сотых долей миллиметра до нескольких миллиметров.



Таблица 1

Рекомендации по выбору основных показателей качества сырья при переработке различных полимерных материалов и композитов на их основе

Материал	Гранулометрический состав	Объемные характеристики	Сыпучесть	Содержание влаги и летучих	Температурные характеристики и теплостойкость	Усадка по отформованному бруску или диску	Текучесть			Пластолас- тические свойства			Реокинети- ческие свойства		Адгезионно-фрикционные свойства	Таблетиримость	Степень диспергирования технологическим способом
							По вязкости при фиксированной скорости сдвига	По ИТР	По Рашингу	Пластичность, жесткость, эластичность, восстановление	Коэффициент разбухания при сжатии	Плотность	Ротационная вискозиметрия	Виброметрическая			
Термопласты	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Реактопласты	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Термозласто- пласты	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Полиуретаны на основе олиго- мер-диолов	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Резиновые смеси	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Гранулометрический состав порошкообразного сырья зависит в первую очередь от условий транспортировки и хранения. Это обусловлено, с одной стороны, склонностью частиц полимерных порошков к агрегации при хранении (вследствие их легкой деформируемости и повышенной электризуемости), а с другой стороны – способностью отдельных частиц материала к разрушению под действием механического воздействия при упаковке, перевозке и выгрузке сырья.

По указанным выше причинам промышленные порошкообразные полимерные материалы существенно различаются по гранулометрическому составу не только между партиями сырья, но и в пределах одной партии, а в некоторых случаях даже в пределах мешка.

Для получения стабильных по качеству изделий гранулометрический состав многих марок сырья регламентирован стандартами. В стандартах на гранулированное сырье предусматривают допустимые колебания размеров гранул, минимальное содержание непрорезанных гранул, посторонних включений, пыли.

Для определения размеров частиц и фракционного состава порошкообразных и гранулированных полимерных материалов используется большое число экспериментальных методов: ситовый (при размерах частиц от 0,06 до 10 мм), микрометрический (при размерах частиц от 0,001 и до 0,06 мм) и седиментационный (при размерах частиц от 0,0001 до 0,06 мм).

#### *2.1.1.1. Ситовый анализ*

Метод ситового анализа заключается в разделении пробы материала по фракциям путем просева через набор сит с различными ячейками и определении остатка на каждом сите. Для просева обычно используют стандартные сита, состоящие из ячейки диаметром 200 мм и высотой 25-50 мм и дна, затянутого металлической сеткой с квадратными отверстиями; поддона для приема материала, прошедшего через сито; крышки, предохраняющей от потерь тонких фракций материала.

Ситовый анализ является основным методом дисперсионного анализа полимерных материалов, благодаря его простоте и

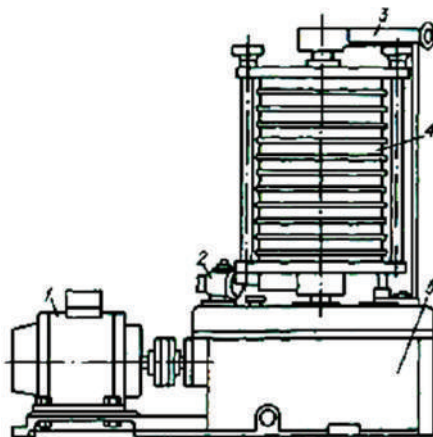
быстроте выполнения. Однако этот метод не дает представления об истинном размере частиц, так как через отверстие сетки могут пройти частицы с большой длиной, и меньшей шириной. Таким образом, результаты ситового анализа характеризуют не средний, а наименьший размер частиц. Кроме того, при ситовом анализе в результате механического воздействия происходит разрушение отдельных частиц материала и, следовательно, это приводит к изменению гранулометрического состава сырья.

Рассев материала производят вручную или механически. Навеску материала в 100 г в состоянии поставки или, если это оговорено требованиями ГОСТов и технических условий на материал, предварительно высушенную в термощкафу, взвешивают с точностью  $\pm 0,1$  г и высыпают на чистое и сухое сито, предварительно вставленное в поддон. Сито закрывают крышкой и материал просеивают, встряхивая прибор в наклонном положении и медленно поворачивая его вокруг вертикальной оси; при этом материал должен покрывать всю поверхность сита тонким слоем. Периодически необходимо слегка подбрасывать сито вверх: встряхивание в направлении, перпендикулярном плоскости сита, предотвращает забивание сетки, что ускоряет просеивание. Для определения степени полноты отсева сито снимают с поддона и встряхивают в течение минуты над листом глянцевой бумаги. Если количество материала, прошедшее за это время через сито, составит по массе не более 1% от количества продукта, оставшегося в сите, то просеивание считается законченным.

Материал, прошедший через сито, подвергают дальнейшему просеву через сито с меньшим размером ячеек. Полученную фракцию, взвешивают с точностью  $\pm 0,1$  и рассчитывают содержание (в %) каждой фракции. Продолжительность встряхивания при просеве через набор сит должна быть несколько больше, чем при использовании одного сита.

В настоящее время просеивание материалов проводятся на механизированных приборах вращательно-встряхивающего вибрационного действия. На рисунке 6 показан один из наиболее простых механических ситовых анализаторов. В этом приборе набору сит 4 посредством эксцентрикового механизма, установ-

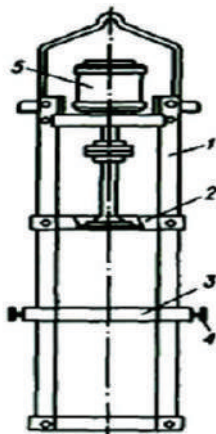
ленного внутри корпуса, сообщаются круговые колебания с частотой  $300 \pm 15$  циклов в минуту, и одновременно производятся периодические удары колотушкой 3 по крышке верхнего сита с частотой  $180 \pm 10$  встряхиваний в минуту.



**Рис. 6.** Ситовый анализатор вращательно-встряхивающего действия:  
1 – электродвигатель; 2 – тахометр; 3 – колотушка; 4 – набор сит; 5 – корпус.

А также могут применяться и другие приборы для механического просеивания. На рисунке 7 приведен ситовый анализатор подвесной конструкции. Прибор состоит из свободно висящей упругой рамы 1, неподвижного кольца 2, подвижного кольца 3 с фиксирующим болтом 4 и электродвигателя 5, на валу которого насажен маховичок с эксцентрично расположенным грузом. Набор сит закрепляют между подвижным и неподвижными кольцами. При работе электродвигателя возникает центробежная сила, вызывающая вибрацию рамы и укрепленных на ней сит. Кроме того, в качестве привода для ситовых анализаторов могут быть использованы вибростенды (механического, гидравлического, пневматического, электромагнитного и др.), обеспечивающие вибрацию сит в вертикальном направлении с амплитудой  $1 \pm 0,25$  мм и частотой  $2800 \pm 140$  колебаний в минуту. На рисунке 8 приведена более

современный модель ситового анализатора вращательно-встряхивающим действием.



**Рис. 7.** Ситовый анализатор подвесной конструкции:

1 – рама; 2,3 – неподвижное и подвижное кольца,  
4 – фиксирующий болт, 5 – электродвигатель



**Рис. 8.** Современный модель ситового анализатора вращательно-встряхивающим действием

Рассев на механических анализаторах продолжается 15-30 мин. Содержание (в %) каждой фракции в данном случае определяют так же, как при ручном ссеве. Операцию ссева повторяют три раза, при этом расхождение в результатах анализа не должно превышать 1 % от взятой навески.

По результатам ситового анализа рассчитывают средний размер частиц по формуле:

$$D_{cp} = \sum G / (\sum G/d),$$

где  $d_{cp}$  – средний диаметр частиц, мкм;

$G$  – масса отдельных фракций, г;

$d$  – диаметр частиц данной фракции, мкм.

Потери при ситовом анализе не должны превышать 1% от общего количества испытуемого материала.

### *2.1.1.2. Микрометрический анализ*

Метод микрометрического анализа лишен основных недостатков, присущих ситовому анализу: при определении размеров частиц микрометрическим методом не происходит механического разрушения частиц, а получаемые в результате анализа данные о размерах частиц больше соответствуют их истинным размерам. Однако микрометрический анализ имеет ряд своих недостатков. Во-первых, под микроскопом можно определить только два размера из трех, характеризующих объем частицы. Во-вторых, микрометрический анализ продолжительнее ситового, так как для построения достоверной гистограммы приходится обмерять довольно большое число частиц. В-третьих, необходим квалифицированный персонал, умеющий обращаться с микроскопом.

Для оптической микроскопии используются приборы различного типа: биологические (МБИ-1, МБИ-6) и металлографические микроскопы и другие приборы, дающие увеличение X200-X600. Порошок исследуют или непосредственно в сухом виде, или в диспергирующей жидкости (глицерин, пихтовое масло). Размер частиц определяют визуально с помощью оку-

ляр-микрометра или по результатам микрофотосъемки. За средний диаметр частицы принимают среднеарифметическое значение из результатов двух измерений, проведенных в двух взаимно перпендикулярных направлениях. При измерении следует выбрать направление просмотра препарата и не допускать как повторных измерений, так и пропуска частиц.

Результаты микрометрического анализа лучше всего представить графически в виде дифференциальных кривых распределения. На рисунке 9 приведены микроскопы современного типа.



**Рис. 9.** Микроскопы современного типа

#### *2.1.1.3. Седиментационный анализ*

Метод седиментационного анализа основан на определении скорости оседания взвешенных в газе или жидкости твердых частиц под действием силы тяжести, которая зависит от размера взвешенных частиц и плотности дисперсионной среды (по закону Стокса). Седиментационный анализ дает надежные сведения об истинном размере частиц, кроме того испытания по данному методу довольно продолжительны и для их проведения требуется высококвалифицированный персонал.

Известно несколько вариантов седиментационного анализа (оптический, пипеточный, весовой и т.д.), однако при использовании полимеров чаще всего применяется метод седиментационной турбодиметрии. Для проведения дисперсионного анализа по указанному методу используется следующая аппаратура: колориметр-нефелометр ФЭКН-57 со светофильтром № 5, источник света с длиной волны 550 мкм и две кюветы. Перед испытаниями готовят водную (или спиртовую) суспензию анализируемого вещества с концентрацией твердой фазы 100 мг/л и наливают ее в одну из кювет. Вторую кювету для сравнения заполняют водой (спиртом).

Скорость оседания взвешенных частиц определяется по изменению оптической плотности суспензии, которую измеряют в колориметре-нефелометре. Радиусы частиц суспензии рассчитывают по формуле:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta h}{2g\Delta\rho\tau}},$$

где  $r$  – радиус частицы, мкм;

$\eta$  – вязкость среды, МПа·с;

$h$  – высота слоя исследуемой жидкости в кювете, м;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;

$\tau$  – время оседания, с;

$\Delta\rho$  – разность плотностей жидкой и твердой фаз, кг/м<sup>3</sup>.

По полученным данным строят кривую распределения частиц по размерам.

#### *2.1.1.4. Метод прямого измерения размеров частиц*

Применяется для анализа гранулированных полимерных термопластов и эластомеров. Для испытания отбирают пробу материала массой 100 г и просеивают через сито с достаточно крупным размером ячейки. Взвешивают общее количество частиц, прошедших через сито, и определяют содержание (в %) пылевидной фракции. Оставшийся в сите гранулированный материал рассыпают ровным слоем на гладкой горизонтальной



поверхности, извлекают из него непрорезанные гранулы и посторонние включения и взвешиванием определяют их содержание в сырье.

Затем произвольно из пробы выбирают 10 частиц, исключают из этого количества самую крупную и самую мелкую частицы и измеряют размеры оставшихся восьми гранул. В протокол испытаний заносят среднеарифметические результаты указанных измерений.

#### *2.1.1.5. Влияние дисперсности на свойства изделий и перерабатываемость полимеров*

Качество полученных изделий, а также стабильность и надежность работы перерабатывающего оборудования во многом зависят от гранулометрического состава сырья: неоднородность гранулометрического состава приводит к изменению насыпной плотности и сыпучести сырья, а это в свою очередь влияет на точность и продолжительность дозирования материала, а также на плотность, прочность и стабильность размеров изделий. Независимо от способа переработки следует работать с монодисперсными материалами (с узким фракционным распределением частиц).

Полидисперсные порошки, находясь в бункерах перерабатывающего оборудования, из-за постоянного встряхивания претерпевают частичное сепарирование: более крупные частицы как бы всплывают наверх, а мелкие опускаются вниз. То же происходит и в вибрационных дозаторах. Поэтому большое количество пылевидных частиц может скопиться в загрузочном отверстии литьевого, экструзионного или таблеточного оборудования, в результате чего прекратится подача материала в перерабатывающие органы машины.

Однородность сырья оказывает заметное воздействие на тепловой режим как в пластикационном цилиндре литьевой или экструзионной машины, так и в пресс-формах для прямого или литьевого прессования: отдельные крупные частицы прогреваются медленнее мелких, что может вызвать образование небольших вздутий и неровностей на поверхности готового

изделия. При уменьшении размера частиц пресс-порошка уменьшается время отверждения материала, вследствие чего сокращается цикл формования и уменьшаются удельные энергозатраты. Повышенное содержание в пресс-порошке пылевидной фракции способствует появлению на поверхности прессовых и литевых изделий шероховатости в виде мелкой сыпи. Важное значение имеет гранулометрический состав при прессовании изделий из цветных композиций, когда равномерность окраски во многом зависит от размера различно окрашенных частиц.

С уменьшением размера частиц существенно возрастают прочностные показатели прессовых изделий (предел прочности при статическом изгибе, ударная вязкость) и плотность, а усадка уменьшается. Диэлектрические свойства изделий (тангенс угла диэлектрических потерь, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость и др.) при изменении гранулометрического состава пресс-порошка изменяются весьма незначительно. Качество поверхности прессованных изделий при уменьшении частиц до определенного размера постепенно улучшается.

Если размеры частиц полимерного материала, перерабатываемого экструзией, больше глубины нарезки червяка в зоне отгрузки, то частицы полимера плохо захватываются червяком, производительность машины падает. При использовании крупных гранул уменьшается точность как весового, так и объемного дозирования.

При получении полимерных покрытий напылением требования к гранулометрическому составу порошков особенно высоки, так как при использовании полидисперсных порошков материалов не удастся получить однородного взвешенного слоя; при вихревом способе мелкие частицы выносятся в верхнюю часть взвешенного слоя, а крупные частицы опускаются вниз; при вибрационном способе наблюдается обратная картина. Получаемые при этом покрытия имеют неровную поверхность и разнотолщинны. Полидисперсные порошки вследствие различной теплопроводности мелких и крупных частиц плохо сплавляются и образуют непрочные покрытия.

Важное значение при получении полимерных покрытий имеют форма и размер частиц порошка. Частицы сферической формы отличаются малым коэффициентом внутреннего трения, свободно вращаются при псевдооживлении и легко электризуются. Чем меньше размер частиц порошка, тем больше теплопроводность материала, поэтому температура и продолжительность пленкообразования у тонкодисперсных композиций значительно меньше, чем у грубодисперсных. При использовании тонкодисперсных порошков легче получать тонкие покрытия. Вместе с тем, тонкодисперсные порошки часто недостаточно склонны к псевдооживлению и не всегда равномерно осаждаются на изделиях.

Таким образом, при любом способе переработки желательно иметь однородное по размеру частиц сырье. Оптимальный размер частиц для каждого способа переработки и каждого материала различен и выбирается в зависимости от требуемой сыпучести сырья, типа применяемого оборудования и требований к качеству готовых изделий.

#### *2.1.1.6. Меры предупреждения брака, связанного с отклонением от нормы гранулометрического состава сырья*

Если гранулометрические характеристики сырья не соответствуют требованиям стандартов, то перед подачей материала в производство необходимо провести его фракционирование с целью отделения частиц, превосходящих по размеру допустимые пределы, и доведения количественного соотношения между различными фракциями до значений, указанных в ГОСТах или ТУ. Иногда каждую фракцию целесообразно перерабатывать отдельно; это позволяет стабилизировать как технологические свойства сырья, так и качество изделий. Фракцию, состоящую из частиц, размер которых превосходит максимально допустимый, следует подвергнуть механическому дроблению на шаровой мельнице, вибрационном измельчителе, дисковом истирателе или дробилках иного типа.

Для сепарирования полимерных материалов можно использовать вибросита, виброгрохоты, виброклассификаторы или

вибросепараторы с кипящим слоем, а также другие машины, предназначенные для разделения сыпучих материалов по размеру частиц.

Вибрационные ситовые устройства подразделяют на рассеиватели периодического и непрерывного действия, которые в свою очередь могут быть односитовыми и многоситовыми (последние предназначаются для разделения материала на несколько фракций). Для создания колебаний в ситовых рассеивателях обычно используют инерционные дебалансные вибраторы или эксцентриковые механизмы. Для отсева материалов с частицами размером менее 20 мкм применяют устройства с пневматическим встряхиванием сетки потоком воздуха, подаваемым из вращающегося щелевого сопла, расположенного под сеткой. Для сепарирования материалов с малой насыпной плотностью целесообразно использовать качающиеся просеивающие машины, в которых ситам сообщаются пространственные колебания при помощи эксцентрика с косою осью.

При просеивании материалов, трудно поддающихся расसेву, хорошо себя зарекомендовали машины, оснащенные системой продува сетки воздухом. Для этой цели под ситом устанавливают вращающуюся трубку с отверстием на боковой поверхности, обращенным к сетке. Продув сетки, как правило, совмещается с пневмотранспортированием материала.

Для отсева небольшой партии материала могут быть использованы лабораторные ситовые анализаторы (см. рис. 6-8).

## **2.2. Показатели свойств порошкообразных материалов**

### ***2.2.1. Объемные характеристики***

К показателям свойств порошкообразных и гранулированных материалов можно отнести коэффициент уплотнения, насыпную плотность, удельный объем, насыпную плотность и удельный объем утряски. Эти показатели можно объединить с термином «объемные характеристики».

Объемные характеристики порошкообразного и гранулированного сырья зависят от плотности и формы отдельных частиц, гранулометрического состава, влажности, а также условий изготовления и транспортировки, продолжительности хранения сырья и т.д.

Базовой характеристикой всех сыпучих материалов является плотность. Существуют понятия истинной и насыпной плотности, которые измеряются в г/см<sup>3</sup> или кг/м<sup>3</sup>.

*Истинная плотность* – это отношение массы тела к объему этого же тела в сжатом состоянии, в котором не учитываются зазоры и поры между частицами. Истинная плотность – постоянная физическая величина, которая не может быть изменена.

В своем естественном состоянии (неуплотненном) сыпучие материалы характеризуются насыпной плотностью. Под насыпной плотностью различных сыпучих материалов понимают количество порошка (сыпучего продукта), которое находится в свободно засыпанном состоянии в определенной единице объема.

*Насыпная плотность* заданного порошка или любой сыпучей смеси ( $D_{\text{нас.пл.}}$ ) определяется отношением массы свободно засыпанного порошка ( $m_{\text{сып.}}$ ) к объему этого порошка ( $V_{\text{сосуда}}$ ) по формуле:

$$D_{\text{нас.пл.}} = m_{\text{сып.}} / V_{\text{сосуда}}$$

Насыпная плотность учитывает не только объем частиц материала, но и пространство между ними, поэтому насыпная плотность гораздо меньше, чем истинная. Например, истинная плотность каменной соли составляет 2,3 т/м<sup>3</sup>, а насыпная – 1,02 т/м<sup>3</sup>.

Зная насыпную плотность применяемых сыпучих материалов можно при проектировании емкостей или дозаторов, а так же капсул и таблеток рассчитать их объем и, соответственно, высоту засыпки. Понятно, что если нам частично известны некоторые параметры, а именно высота засыпки, а так же коэффициент засыпки, то можно рассчитать высоту предполагаемого объема, то есть высоту форматных частей, что очень важно при

решении технологических задач. Конечно, если известна насыпная плотность порошка, тогда технологи могут легко рассчитать массу для одной дозы, порции или упаковки и тем самым определить величину дозировки для капсулятора или таблетпресса, а также для любого другого фасовочного оборудования.

Чем больше плотность отдельных частиц, тем, естественно, материал обладает большей насыпной плотностью (меньшим удельным объемом). От формы и размера частиц зависит межчастичная пористость, с увеличением которой насыпная плотность порошка или гранул уменьшается, а коэффициент уплотнения увеличивается. Наибольшей плотностью при прочих равных условиях обладают материалы со сферической формой частиц, так как в этом случае достигается наибольшая плотность упаковки (74%). Если материал состоит из сферических частиц разного диаметра, то плотность упаковки теоретически может быть доведена до 95% и более. Однако технические порошки имеют сравнительно невысокую плотность упаковки (25-70%), что связано с неоднородностью частиц по форме. Кроме того, материалы с различным размером частиц при транспортировке расслаиваются, в результате чего насыпная плотность будет неодинакова по объему. Как правило, насыпная плотность гранулированных материалов с частицами, близкими по размеру и форме, практически не зависит от размера гранул.

На значения объемных характеристик большое влияние оказывает шероховатость поверхности частиц, так как от состояния поверхности во многом зависит прочность механического сцепления частиц между собой. У материалов, состоящих из частиц с шероховатой поверхностью, довольно заметно проявляется «эффект зависания», вследствие чего сильно уменьшается насыпная плотность и коэффициент уплотнения полимера.

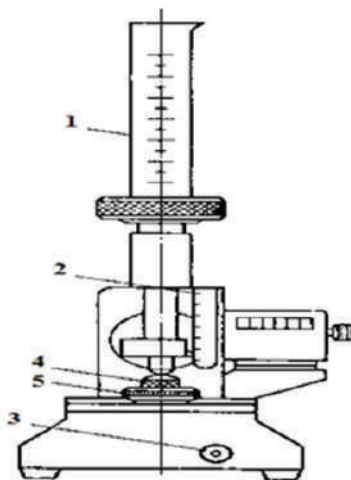
С ростом влажности насыпная плотность материалов увеличивается. Это связано с тем, что находящаяся в полимерных материалах влага скапливается в порах частиц или между частицами; при этом происходит некоторое уплотнение сырья.

Насыпная плотность порошкообразных, полимерных материалов зависит также от заряда статического электричества, приобретенного частицами в процессе измельчения или при

транспортировке. Для многих полимерных материалов характерно уменьшение плотности с ростом степени электризации.

Насыпная плотность полимерных композиции (например, пресс-порошков) зависит от вида наполнителя. При использовании волокнистого органического наполнителя получаются смеси с малой насыпной плотностью. Смеси с зернистым минеральным наполнителем имеют большую насыпную плотность.

Значение насыпной плотности определяется в соответствии со стандартом (ГОСТ 19440-94 «Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта») с помощью прибора волюмометра, принцип действия которого основан на точном определении массы порошка, заполняющего мерную емкость. Волюмометр состоит из воронки с ситом и корпуса с несколькими наклонными стеклами, по которым порошок, пересыпаясь, падает в тигелек с измеренным объемом и весом.



**Рис. 10.** Прибор для определения максимальной насыпной плотности порошков  
1 – измерительный цилиндр; 2 – шкала; 3 – тумблер;  
4 – регулировочный винт; 5 – контргайка

Объемная или насыпная плотность зависит от размера, формы, влажности и плотности частиц гранул или порошка. По значению этого показателя можно прогнозировать и рассчитывать объем матричных каналов. Процедуру измерения насыпной плотности порошковой смеси или монопорошка проводят на специальном приборе (рис. 10).

Производят навеску массой 5,0 г порошка. Точность навески до 0,001 г. Далее засыпают навеску в мерный цилиндр. Устанавливают на приборе амплитуду колебаний (35-40 мм) при помощи регулировочного винта. Устанавливают отметку по шкале и фиксируют положение при помощи контргайки. Далее, с помощью трансформатора устанавливают частоту колебаний. Частота устанавливается в интервале от 100 до 120 кол/мин, по счетчику. После включения прибора тумблером оператор следит за отметкой, по которой установлен уровень порошка в цилиндре. Как правило, при работе прибора в течение 10 минут, уровень порошка или смеси становится постоянным, и прибор необходимо отключить.

Насыпную плотность  $\rho_n$  (в кг/м<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$\rho_n = \frac{m}{V} = \frac{5 \times 10^3}{V},$$

где:  $\rho_n$  – насыпная плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$m$  – масса сыпучего материала, кг;

$V$  – объем порошка в цилиндре после уплотнения, м<sup>3</sup>.

В зависимости от насыпной плотности порошки классифицируют следующим образом:

$\rho_n > 2000$  кг/м<sup>3</sup> – весьма тяжелые;

$2000 > \rho_n > 1100$  кг/м<sup>3</sup> – тяжелые;

$1100 > \rho_n > 600$  кг/м<sup>3</sup> – средние;

$\rho_n < 600$  кг/м<sup>3</sup> – легкие.

Одним из приборов, на котором проводят измерение насыпной плотности (а также другие характеристики порошковой смеси или монопорошка), является прибор ВТ-1000.

Анализатор ВТ-1000 (Рис. 11) используется для определения свойств различных сыпучих материалов, связанных с теку-



честью. Порошок или порошковые смеси, по определению, являются двухфазными системами. Свойства поверхности частиц порошковой смеси или монопорошка, так же как и их плотность, все эти параметры определяет его поведение в потоке и их сыпучесть. Правильное определение параметров сыпучести очень важно для расчетов процессов обработки порошка, его упаковки, транспортировки и хранения.



**Рис. 11.** Bettersize BT-1000. Прибор для определения насыпной плотности и других характеристик порошков

С помощью BT-1000 возможно определить не только насыпную плотность, но и дисперсность, угол падения, угол естественного откоса, угол на плоской пластине и плотность утряски. Из данных характеристик легко рассчитать угол разности, пресуемость, объем пустого пространства, сжимаемость, равномерность. По характеристикам зафиксированным на приборе, можно рассчитать индекс Карра, что позволяет определить значения

сыпучести и аэрируемости (поведения порошка в аэродинамической струе).



**Рис. 12.** Определение насыпной (объемной) плотности

Порошок засыпается в мерный цилиндр. Отношение занятого им объема к массе порошка является объемной или насыпной плотностью. Рис. 12.

С помощью объемных характеристик можно контролировать однородность различных партий сырья; рассчитывать загрузочные отверстия и полости пресс-инструмента; определять объемы бункеров перерабатывающего оборудования и емкостей, предназначенных для хранения и транспортировки сырья; оценивать усадку порошка при формировании покрытия и т.д.

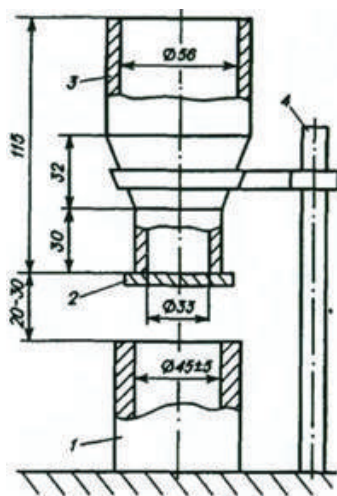
*Насыпная плотность и удельный объем* выражаются соответственно массой единицы объема ( $\text{г/см}^3$  или  $\text{кг/м}^3$ ) и объемом единицы массы ( $\text{см}^3/\text{г}$  или  $\text{м}^3/\text{кг}$ ) свободно насыпанного материала, они связаны между собой обратно пропорциональной зависимостью.

Приборы и техника измерения объемных характеристик согласно ГОСТ 11035-64 (СТ СЭВ 1691-79, СТ СЭВ 4620-84) различны для материалов, просыпаемых через воронку специальной конструкции (рисунок 12), и материалов, которые через воронку не просыпаются. К материалам первого типа относится подавляющее большинство полимеров, применяемых в виде порошков, зерен или гранул, к материалам второго типа – волокнистые полимерные композиции.

Прибор, представленный на рисунке 13, состоит из конической воронки 3, укрепленной на штативе таким образом, чтобы ее нижнее отверстие находилось над измерительным цилиндром 1 на расстоянии 20-30 мм и было соосно с ним. Объем измери-

тельного цилиндра  $100 \pm 0,5 \text{ см}^3$ , внутренний диаметр  $45 \pm 5 \text{ мм}$ . Цилиндр изготавливается из металла или стекла. Внутренняя поверхность цилиндра должна быть гладкой и хорошо отполированной.

Испытания проводят следующим образом. Закрыв нижнее отверстие воронки, засыпают в нее порцию испытуемого материала  $110\text{--}120 \text{ см}^3$ , после чего указанное отверстие вновь открывают и дают материалу высыпаться в измерительный цилиндр. Избыток материала удаляют шпателем с прямыми краями. Затем пробу взвешивают с точностью  $\pm 0,1 \text{ г}$ .



**Рис. 13.** Прибор для определения насыпной плотности материалов, просыпаемых через воронку:

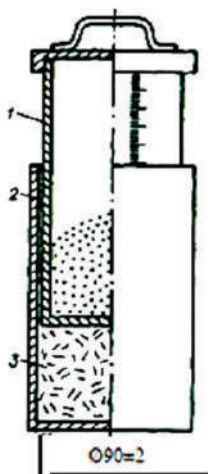
- 1 – измерительный цилиндр; 2 – заслонка;  
3 – коническая воронка; 4 – штатив

Иногда для обеспечения стабильности режима засыпки вместо конической воронки используют прибор волнометр, который представляет собой прямоугольный кожух с наклонными перегородками (рисунок 14). Кожух прибора и наклонные полки сделаны из металла, стекла или оргстекла. За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из ре-

зультатов двух измерений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать  $0,01 \text{ г/см}^3$ .



**Рис. 14.** Волюметр с наклонными перегородками



**Рис. 15.** Прибор для определения насыпной плотности материалов, не просыпаемых через воронку:

- 1 – поршень, заполненный песком; 2 – измерительный цилиндр;  
3 – навеска испытуемого материала

Для измерения насыпной плотности материалов, не просыпаемых через воронку применяют прибор другой конструкции (рис. 15). Прибор состоит из стеклянного или металлического измерительного цилиндра 2 с полированной внутренней поверхностью, объемом  $1000 \pm 20 \text{ см}^3$ , внутренним диаметром  $90 \pm 2 \text{ мм}$ , и поршня, который представляет собой полый цилиндр массой  $2,3 \pm 0,02 \text{ кг}$ , неплотно соприкасающийся с измерительным цилиндром.

Для испытаний берут три пробы массой по  $60 \pm 2 \text{ г}$  каждая. Навеску материала небольшими порциями загружают в измерительный цилиндр, после чего в полость цилиндра медленно опускают поршень. Как только поршень достигнет материала, его отпускают и выдерживают в таком положении в течение 1 мин. При этом с помощью шкалы, нанесенной вертикально на наружную поверхность поршня, определяют высоту слоя материала, находящегося в измерительном цилиндре.

Насыпную плотность материала  $X_e$  (в  $\text{г/см}^3$ ) вычисляют по формуле:

$$X_e = m / (SH),$$

где  $S$  – площадь внутреннего сечения измерительного цилиндра,  $\text{см}^2$ ;

$m$  – масса испытуемого материала, г;

$H$  – высота слоя материала в измерительном цилиндре, см.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов трех измерений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 10%.

Удельный объем  $V_a$ ,  $V_e$  (в  $\text{см}^3/\text{г}$ ) может быть определен также по результатам проведенных в соответствии с ГОСТ 11035-64 испытаний:

$$V_a = V / (m_1 - m_2);$$

$$V_e = SH / m.$$

*Насыпная плотность и удельный объем утряски. Насыпная плотность утряски (в  $\text{г/см}^3$  или  $\text{кг/м}^3$ ) и обратная ей величина –*

удельный объем утряски (в  $\text{см}^3/\text{г}$  или  $\text{м}^3/\text{кг}$ ) характеризуют объемные свойства сыпучих материалов после их уплотнения посредством утряски до постоянного объема.

Для определения данных характеристик используется следующая аппаратура: волюметр (или конусная воронка), встряхиватель и цилиндрический стакан объемом  $100 \text{ см}^3$  с вертикальной измерительной шкалой. В конструкции стакана должна быть предусмотрена возможность прикрепления его к виброплощадке встряхивателя.

Для испытаний берут три пробы материала массой 50-60 г каждая, взвешенных с точностью  $\pm 0,1 \text{ г}$ . Навеску материала через волюметр (или конусную воронку) засыпают в измерительный стакан, который затем прикрепляют к виброплощадке встряхивателя. Утряску материала проводят при частоте 4-5 Гц и амплитуде 1,5-2 мм до тех пор, пока не прекратится наблюдаемое визуально уменьшение объема материала. По времени это составляет приблизительно 15 мин.

Насыпную плотность утряски  $X_{\text{ут.}}$  (в  $\text{г}/\text{см}^3$ ) и удельный объем утряски  $V_{\text{ут.}}$  (в  $\text{см}^3/\text{г}$ ) определяют по формулам:

$$X_{\text{ут.}} = m/(SH), V_{\text{ут.}} = SH/m,$$

где  $m$  – масса навески, г;

$S$  – площадь поперечного сечения измерительного стакана,  $\text{см}^2$ ;

$H$  – высота уплотненного материала в стакане, см.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов трех измерений.

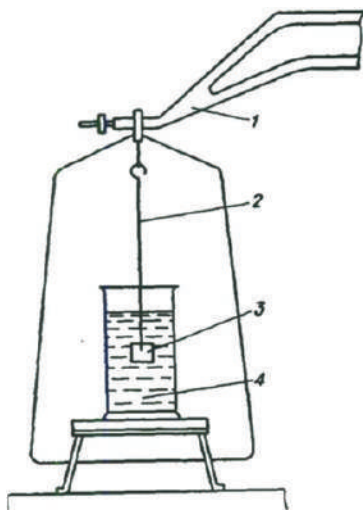
*Коэффициент уплотнения* представляет собой отношение плотности материала в отформованном виде к насыпной плотности сырья. Согласно ГОСТ 11234-81 (СТ СЭВ 2344-80) коэффициент уплотнения  $K_{\text{уп}}$ , полимерных композиций, применяемых в виде порошков, зерен, гранул и волокнистых материалов, вычисляют по формуле:

$$K_{\text{уп}} = p/X_{\text{а}},$$

где  $X_a$  – насыпная плотность сырья, определяемая по ГОСТ 11035-64, г/см<sup>3</sup>;

$\rho$  – плотность материала в отформованном изделии, г/см<sup>3</sup>.

В практике работы нашли применение различные методы определения плотности отформованного изделия: гидростатический, пикнометрический, экспресс-метод и др.



**Рис. 16.** Прибор для определения плотности гидростатическим методом:  
1 – коромысло весов; 2 – проволока; 3 – образец; 4 – стакан с жидкостью

Для измерения плотности любым из указанных методов из отформованного изделия вырубают образец размером 20X20X X(2±0,3) мм. Если не удастся получить пластину данного размера, то допускается использование образцов произвольных размеров или целых изделий при условии, что их объем не менее 1 см<sup>3</sup>. Образцы не должны иметь нарушений сплошности, наружных повреждений и других дефектов.

Прибор для определения плотности гидростатическим взвешиванием (по ГОСТ 15139-69) показан на рис. 16. Образец 3, взвешенный на воздухе с точностью ±0,001 г, прикрепляют к проволоке 2, связанной с коромыслом / весов, и погружают в стакан 4, в котором находится дистиллированная вода или спирт

при температуре  $90 \pm 1^\circ\text{C}$ . При погружении образца в жидкость следят за тем, чтобы на его поверхности и на проволоке не было пузырьков воздуха, асам образец не касался стенок и дна стакана. Опущенный в воду или спирт образец взвешивают с точностью до  $\pm 0,001$  г. Плотность  $\rho$  (в  $\text{г/см}^3$ ) образца вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{g}{g - (g_1 - g_2)} \rho_0,$$

где  $g$  – масса образца на воздухе, г;

$g_1$  – масса образца с проволокой в воде или спирте, г;

$g_2$  – масса проволоки, погруженной в воду или спирт, г;

$\rho_0$  – плотность воды или спирта при  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{г/см}^3$ .

За окончательный результат принимается среднеарифметическое значение из результатов трех измерений, допустимое расхождение между которыми  $\pm 1\%$ .

Пикнометрический метод заключается в следующем. Приготовленный для испытаний и взвешенный с точностью  $\pm 0,001$  г образец помещают в предварительно взвешенный широкогорлый пикнометр (стеклянный сосуд с делениями) объемом 50-100 мл, заполненный до метки дистиллированной водой или спиртом с температурой  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ; при этом уровень жидкости в пикнометре несколько повысится. Чтобы уровень воды (спирта) опять довести до указанной метки, из пикнометра удаляют избыток жидкости при помощи фильтровальной бумаги. Затем пикнометр закрывают крышкой и вновь взвешивают. В процессе испытаний необходимо следить за тем, чтобы в пикнометре не было пузырьков воздуха.

Плотность образца  $\rho$  (в  $\text{г/см}^3$ ) вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{m}{m - (m_a - m_n)} \rho_0,$$

где  $m$  – масса образца, г;

$m_a$  – масса пикнометра с водой (спиртом) и образцом после удаления избытка жидкости, г;  $m_n$  – масса пикнометра с водой (спиртом), г;



$\rho_0$  – плотность воды или спирта при 20 °С. г/см<sup>3</sup>.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов трех измерений, допустимое расхождение между которыми  $\pm 1\%$ .

Для проведения экспресс-метода берут ряд стеклянных сосудов с шириной горла 65-80 мм и заполняют их жидкостями с различной плотностью от 0,9 до 1,02 г/м<sup>3</sup> и выше (водно-спиртовые растворы и водные растворы хлорида цинка или йодида калия), которые различаются между собой по плотности на 0,02 г/м<sup>3</sup>. Плотность каждого раствора определяется денсиметрами с точностью  $\pm 0,01$  г/м<sup>3</sup>.

Испытания начинают с погружения образца в тот раствор, плотность которого примерно соответствует данному материалу. Если при погружении в жидкость образец тонет, то его переносят в следующий сосуд с раствором, плотность которого выше, а если образец всплывает, то его переносят в сосуд с раствором с более низкой плотностью. Образец из раствора в раствор переносят лабораторными щипцами; при этом каждый раз образец подсушивают между листами фильтровальной бумаги.

За плотность (в г/м<sup>3</sup>) образца принимают плотность такого раствора, в котором образец плавает, не опускаясь на дно и не всплывая на поверхность, или же среднее значение из плотностей двух растворов, различающихся на 0,02 г/м<sup>3</sup>, причем в одном из этих растворов образец тонет, а в другом – всплывает на поверхность.

#### *2.2.1.1. Влияние объемных характеристик на свойства изделий и перерабатываемость полимеров*

В процессе переработки полимерных материалов с малой насыпной плотностью (большим удельным объемом) и большим коэффициентом уплотнения возникает необходимость в большем объеме загрузочной камеры пресс-формы, а также в увеличении хода подвижной плиты и времени формования. Последнее приводит к снижению производительности и росту удельных энергозатрат прессового оборудования.

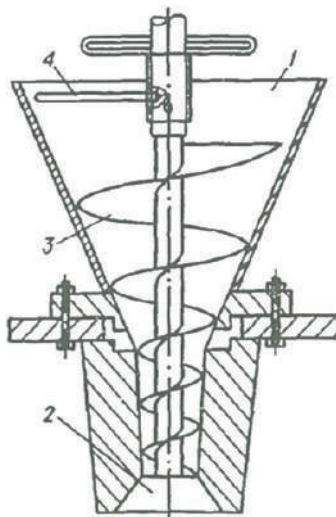
С уменьшением насыпной плотности перерабатываемого сырья также снижается производительность и растут удельные энергозатраты литьевых, экструзионных и валковых машин. Это связано с тем, что при переработке таких материалов затрачиваются дополнительная энергия и время на уплотнение полимера. Кроме того, в сырье с малой насыпной плотностью обычно содержится большое количество воздуха, ухудшающего теплопроводность материала, а следовательно, увеличивается время и повышаются энергозатраты, необходимые для разогрева и пластичности материала.

Полимерные материалы с низкой насыпной плотностью обладают плохой сыпучестью, поэтому при объемной дозировке такого сырья на таблеточных прессах-автоматах или другом оборудовании часто наблюдается нарушение точности дозирования, приводящее к изменению режима переработки, снижению производительности и увеличению выхода бракованных изделий. Так, при прессовании стандартного стаканчика повышение массы таблетки на 8% приводит к увеличению времени вытекания излишка материала из формы на 25%, при этом общая продолжительность цикла формования возрастает на 20%. Если прессование изделий проводится в многогнездных формах и сопровождается вытеканием излишка материала, то при несоблюдении точности дозирования практически не удастся создать равное давление во всех гнездах. Это может привести к большому разбросу физико-механических и диэлектрических свойств изделий, к размерному браку и другим дефектам.

Во многих случаях причиной брака изделий, полученных из материалов с малой насыпной плотностью, может быть, как указывалось выше, наличие в сырье большого количества воздуха, который вместе с гранулами или порошком проникает в расплав; в результате в изделиях образуются пузыри, поры, раковины, серебристость и другие дефекты.

***Меры улучшения качества изделий при переработке материалов и повышения производительности оборудования с низкой насыпной плотностью.*** Перед переработкой на экструзионном и литьевом оборудовании порошкообразные или во-

локнистые материалы, с низкой насыпной плотностью (200-400 кг/м<sup>5</sup>) целесообразно, а в ряде случаев необходимо уплотнить. Уплотнение материалов может достигаться путем прессования с одновременным нагревом или без нагрева, спеканием без давления и другими способами.



**Рис. 17.** Червячный уплотнитель порошка бункере перерабатывающего оборудования:

1 – бункер; 2 – загрузочное отверстие; 3 – червяк; 4 – мешалки

Для предварительного уплотнения порошкообразного сырья можно также использовать червячный уплотнитель, установленный в бункере машины (рис. 17). При использовании этих устройств на 20-30% повышается плотность порошка, вследствие чего улучшается равномерность питания оборудования, увеличивается его производительность. Так, за счет предварительного уплотнения полиэтилена на вальцах с гладкой поверхностью, установленных на двухчервячном экструдере (диаметры червяков 52 мм), удастся, не увеличивая частоты вращения, повысить производительность машины в 5 раз, а при использовании на той же машине червячного уплотнения добиваются увеличения производительности в 6 раз.

Рыхлое сырье, содержащее большое количество воздуха, следует перерабатывать на оборудовании, в котором предусмотрен отсос из расплава газообразных веществ. В этом случае качественные изделия можно получить, не прибегая к предварительному уплотнению сырья.

### **2.3. Сыпучесть порошкообразных материалов и методы его оценки**

Сыпучесть порошкообразного сырья чаще всего характеризуется временем (в секундах), необходимым для опорожнения металлической воронки с цилиндрическим отверстием определенных размеров, или скоростью (в кг/с) вытекания материала из воронки. Сыпучестью называется способность материала равномерно истекать через отверстие в стенке сосуда.

Хорошей сыпучестью должны обладать те порошкообразные и гранулированные полимерные материалы, которые подаются на перерабатывающее оборудование при температуре ниже температуры размягчения полимера (к таким материалам относится подавляющее большинство полимеров). Некоторые свойства твердого тела сохраняются у полимерных материалов и в высокоэластическом состоянии, например у каучуков или пластмасс со значительным содержанием пластификатора. Из таких материалов удастся получать порошки и гранулы удовлетворительной сыпучести.

На сыпучие свойства полимеров существенное влияние оказывают межчастичное взаимодействие (внутреннее трение), влажность материала, плотность, гранулометрический состав и другие факторы.

Хорошей сыпучестью обладают монодисперсные порошкообразные и гранулированные материалы с частицами сферической формы, так как они имеют малый коэффициент внутреннего трения и большую насыпную плотность. Полидисперсные порошки склонны к сепарированию, вследствие чего плотность и сыпучесть материала будет неоднородна по объему, а при хранении таких порошков наблюдается их частичное слеживание.

Тонкодисперсные порошки, как правило, малосыпучи. Это связано с тем, что частицы порошка из-за сильноразвитой поверхности обладают повышенной сорбционной способностью и легко поглощают из окружающей среды влагу. Присутствие в порошкообразном материале влаги способствует его слеживанию, комкованию и сводообразованию, что существенно ухудшает сыпучие свойства материала. С увеличением размера частиц сыпучесть порошкообразного или гранулированного материала возрастает, однако лишь до определенного размера частиц (3-3,5 мм), при превышении которого сыпучесть материала начинает ухудшаться.

### ***2.3.1. Методы оценки сыпучести***

Критериями оценки сыпучести порошкообразных и гранулированных полимерных материалов, наряду со временем и скоростью высыпания материала через отверстие конической воронки, могут служить угол естественного откоса, угол обрушения, угол ссыпания, слеживаемость и др. Учитывая, что сыпучесть полимеров существенным образом зависит от наличия в них статического электричества и влаги, перед определением сыпучести по любому из указанных способов необходимо вольтметром замерить величину заряда статического электричества в материале, а также определить содержание влаги в испытуемом образце.

Если величина заряда статического электричества в исследуемом порошкообразном или гранулированном полимере превышает 5-7 мкКл/г, то такой материал следует выдерживать в заземленном электроскопе до тех пор, пока стрелка вольтметра не достигнет нулевой отметки. Полимерные материалы, содержащие влагу в большем количестве, чем это предусмотрено в стандартах, необходимо перед подачей на испытания подсушить и просеять для отделения спекшихся частиц.

Время высыпания материала по ГОСТ 25139-82 (СТ СЭВ 2539-80) определяют обычно на приборе, представляющем собой конусную воронку с отверстием, перекрываемым заслонкой

с длинной ручкой, сферический выступ которой соприкасается с головкой секундомера.

Угол конусности воронки составляет  $40^\circ$ . Высота воронки типа А составляет не менее 114 см при диаметре нижнего отверстия  $9,5 \pm 0,1$  см; воронка типа В при той же высоте имеет диаметр нижнего отверстия  $14,0 \pm 0,1$  см. Тип воронки оговаривается нормативно-технической документацией на конкретный материал.

Порцию порошкообразного или гранулированного материала массой 150 г или объема засыпают в коническую воронку, после чего открывают заслонку и следят за высыпанием материала через канал. После истечения последней порции материала из воронки заслонку закрывают и по показаниям секундомера определяют время высыпания материала в секундах.

Испытания проводят три раза и находят среднеарифметическое значение сыпучести из результатов трех измерений. Отклонение от среднеарифметического не должно превышать  $\pm 1$  с.

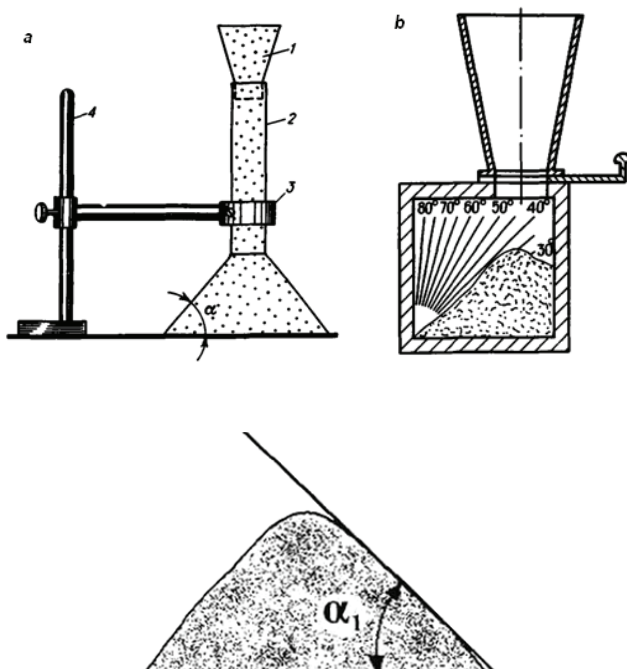
При испытаниях не допускается иницирование процесса истечения механическим путем (проталкиванием, встряхиванием и т.п.). При испытании отмечается характер истечения материала. Он обозначается следующими символами: Р – равномерное течение; НР – неравномерное течение; Н – пластмасса не высыпается.

При определении угла естественного откоса сыпучий материал свободно насыпают на горизонтальную поверхность в виде конусообразной горки. Угол между образующей и основанием этого конуса называется *углом естественного откоса  $\alpha$* . Чем выше сыпучесть порошка, тем меньше угол естественного откоса. Угол естественного откоса у порошкообразных и гранулированных полимерных материалов находится, как правило, в интервале от  $30$  до  $50^\circ$ . Угол естественного откоса материалов с хорошей сыпучестью менее  $40^\circ$ .

Для определения может быть использован любой из двух приборов, изображенных на рисунке 18 (а, б).

Прибор, показанный на рис. 18, а, состоит из воронки 1, полного цилиндра 2, подвижной планки 3, горизонтального основания со стойкой 4, способной перемещаться в вертикальной и го-

горизонтальной плоскостях. На основание прибора наносят концентрические окружности диаметром от 100 до 500 мм через каждые 10 мм, а на вертикальную стойку – горизонтальные отметки с той же ценой деления.



**Рис. 18.** Прибор для определения угла естественного откоса:  
1 – воронка; 2 – полый цилиндр; 3 – подвижная планка;  
4 – штатив с основанием

В процессе испытаний полый цилиндр (диаметр 100 мм, высота 300 мм) совмещают торцевой стороной с окружностью 100 мм на основании прибора, после чего в цилиндр загружают 2 л испытуемого материала. При медленном подъеме цилиндра вверх материал высыпается на горизонтальное основание прибора, принимая форму конуса.

Значение угла естественного откоса вычисляют по высоте конуса  $h_K$  (найденной по отметке на вертикальной стойке) и диа-

метру его основания  $D$  (определенному с помощью концентрических делений основания):

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{h_k}{D/2}$$

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов пяти-шести измерений. Если угол естественного откоса увеличивается от опыта к опыту, то  $\alpha$  характеризуют первым результатом.

Основной частью прибора, показанного на рис. 18, б, является прямоугольный ящик, передняя и задняя стенки которого выполнены из оргстекла. На передней стенке прибора укрепляют транспортир или наносят угловые деления. Порошок или гранулы засыпают в бункер, оборудованный задвижкой. После открытия задвижки испытуемый материал заполняет нижний правый угол коробки.

Угол естественного откоса определяют визуально с точностью  $\pm 1^\circ$  транспортиром или по угловым делениям на стенке прибора.

**Углом обрушения  $\beta$**  называется угол между горизонтальной плоскостью и образующей конуса, получаемого при самопроизвольном обрушении слоя сыпучего материала через отверстие в горизонтальной плоскости. Чем выше сыпучесть материала, тем меньше угол обрушения. Угол  $\beta$  у порошкообразных и гранулированных полимерных материалов находится обычно в интервале от  $50$  до  $80^\circ$ .

Угол обрушения определяют на приборе, показанном на рис. 19. Испытуемый материал свободно засыпают в прямоугольный короб на высоту  $100$  мм, после чего открывают задвижку и дают материалу свободно обрушиться из круглого отверстия в дне короба. Угол обрушения замеряют угломером. С точностью  $\pm 1^\circ$ . За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов пяти-шести измерений.

**Углом ссыпания** называется угол между горизонтальной поверхностью и наклонной плоскостью, при достижении, которого верхний слой материала, находящегося на наклонной плоскости,



начинает сыпаться вниз. Чем больше сыпучесть материала, тем меньше угол сыпания. Угол сыпания у большей части порошкообразных и гранулированных полимерных материалов составляет 30-50°.

Прибор для определения угла сыпания представляет собой шарнирно закрепленную плоскую платформу с шероховатой поверхностью, имеющую на незакрепленном конце ручку. Испытуемый полимерный материал наносят ровным слоем на платформу, находящуюся в горизонтальном положении, после чего платформу медленно поднимают за ручку до тех пор, пока верхний слой порошка не начнет сыпаться. Угол сыпания измеряют при помощи транспортира с точностью  $\pm 1^\circ$ . За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов пяти-шести измерений.

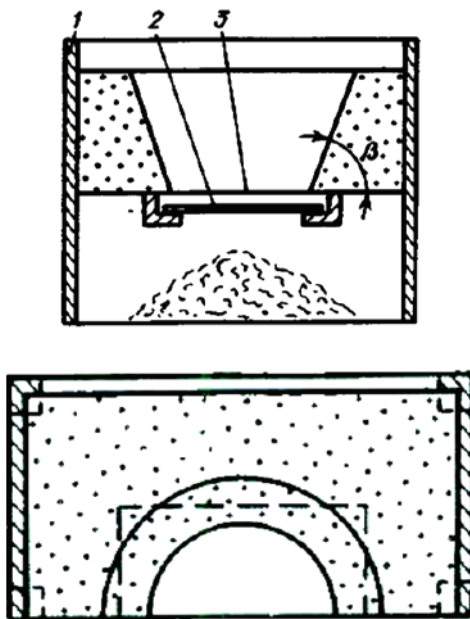


Рис. 19. Прибор для определения угла обрушения:  
1 – стенки короба; 2 – задвижка; 3 – днище

Оценка слеживаемости материалов осуществляется на специальном приборе (конический бункер, оснащенный набором выходных цилиндрических каналов разного диаметра – от 20 до 80 мм). Считается, что материал слеживается, если до хранения в бункере он свободно высыпался через отверстие диаметром 65 мм, а после нахождения в приборе в течение 24 ч образовывал свод. Чем выше сыпучесть материала, тем меньше у него склонность к слеживанию.

Слеживаемость полимерных материалов существенно возрастает с увеличением высоты слоя, что объясняется уплотнением и консолидацией частиц в нижних слоях материала. К слеживанию особенно склонны мелкозернистые и влажные материалы.

### ***2.3.2. Влияние сыпучести на перерабатываемость полимеров и свойства изделий***

Порошкообразные и гранулированные полимерные материалы, обладающие плохой сыпучестью, при хранении быстро слеживаются и застревают на стенках бункеров перерабатывающего оборудования, в результате чего нарушается равномерность его питания.

Нарушение подачи материала в экструзионных машинах приводит к пульсации давления на выходе из пластикационного цилиндра и к колебаниям производительности установки. Полученные при этом профильные изделия существенно разнотолщинны в продольном сечении, а также имеют шероховатую поверхность. При экструзии пленок неравномерность подачи материала вызывает образование складок и морщин, а иногда приводит к местным разрывам полотна (или рукава).

При таблетировании порошков, обладающих плохой сыпучестью и непостоянной плотностью, получают неоднородные по массе таблетки (колебания массы достигают 5-6%). В этом случае во избежание недопрессовок массу таблетки повышают на 2,5 – 3% от номинального значения. При прессовании изделий из таких таблеток избыток материала медленно вытекает в

зазоры, что приводит к перерасходу сырья и возрастанию усилия смыкания формы.

При литье под давлением на поршневых машинах полимеров с недостаточной сыпучестью порция материала, которая поступает за один цикл из бункера в материальный цилиндр, может существенно различаться от цикла к циклу, при этом величина пробки нерасплавленных гранул перед литьевым плунжером, а следовательно, и потери давления будут от цикла к циклу также заметно изменяться. Все это вызывает значительное колебание массы готовых изделий (до  $\pm 15\%$ ), а в ряде случаев недолив или образование облоя.

При нанесении на поверхность изделий порошкообразных материалов, обладающих плохой сыпучестью, получают неравномерные по толщине покрытия, сплошность которых может местами нарушаться. Это существенно ухудшает декоративность покрытий, их прочность и герметичность.

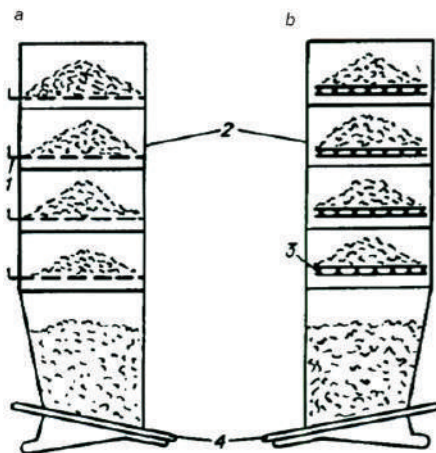
Меры предупреждения брака при использовании полимерного материала с низкой сыпучестью. Сыпучесть порошкообразных и гранулированных полимеров во многих случаях удастся повысить за счет подсушки и предварительного подогрева материала. Для этой цели могут быть использованы сушильные и нагревательные устройства.

Для предупреждения слеживаемости и улучшения сыпучести порошкообразного и гранулированного сырья могут быть использованы специальные загрузочные устройства, в которых осуществляется предварительное взрыхление и регулирование высоты слоя полимерного материала. Предварительное взрыхление проводят либо посредством аэрирования слоя материала в бункере машины, либо с помощью перемешивающих и проталкивающих устройств различной конструкции. Весьма эффективно для взрыхления и подачи материала в загрузочное отверстие машины использовать червячные уплотнители (см. рис. 17).

Для гранулированного материала (без примеси мелких частиц) часто применяется вибрационная система питания.

Для поддержания постоянного уровня наполнения используются бункеры, состоящие из двух коаксиальных, распо-

женных одна над другой воронок или снабженные разделительной планкой



**Рис. 20.** Многосекционные бункеры с выдвижными (а) и движущимися (состоящими из вращающихся звездочек) днищами (b):  
1 – выдвижное днище; 2 – корпус бункера; 3 – звездочка; 4 – питатель

Для предотвращения слеживаемости гранул эластомеров применяются многосекционные бункеры с выдвижными (рис. 20, а) или «движущимися» (рис. 20, b) днищами, в которых происходит периодическое перемещение гранул вниз из секции в секцию. Число секций выбирают из расчета необходимого запаса материала. Заполнение подобных бункеров регулируется автоматически при помощи уровнемера.

С целью предупреждения слеживаемости гранул и порошков из эластомеров при хранении иногда используются вращающиеся барабаны, в которых осуществляется периодическая загрузка и выгрузка материала. Барабаны, как правило, вращаются не постоянно, а только при загрузке, выгрузке материала и между этими операциями через каждые 30-40 мин. Преимуществом подобной системы хранения является возможность перемешивания (усреднения) различных партий материала.

## **2.4. Методы определения влаги и летучих веществ в полимерных материалах**

Важнейшим показателем качества сырья является содержание влаги в сырье, а также общее количество влаги и летучих (влага образуются при нагревании полимера в процессе переработки). Оценка влаги и летучих веществ предусмотрена для многих полимеров ГОСТами и ТУ. Влага, которая присутствует в веществах, может быть кристаллизационной, химически связанной с веществом (например, в минеральных наполнителях); гигроскопической (адсорбционной), количество которой зависит от давления паров в веществе и от относительной влажности воздуха; внешней, обволакивающей частицы. В полимерном материале определяют только адсорбционную внешнюю влагу.

Природа материала (гидрофильность), степень дисперсности, условия изготовления и продолжительность хранения влияют на содержание влаги и летучих. Чем выше степень дисперсности материала, тем более развитой поверхностью он обладает и, следовательно, тем выше его сорбционная способность. Этим объясняется повышенная склонность тонкодисперсных порошков к увлажнению и наличие в них большего количества адсорбированного газа и примесей других веществ, поглощенных из окружающей среды в процессе их изготовления или хранения. Содержание летучих в полимерах зависит от наличия в сырье остаточного мономера и низкокипящих пластификаторов, которые при температуре переработки переходят в газообразное состояние.

Присутствие влаги и летучих часто отрицательно сказывается на технологических свойствах полимерных материалов, поэтому при их хранении и транспортировке необходимо использовать герметичную тару, а перед подачей в производство обязательно проводить контроль качества сырья на соответствие его стандартам по данным показателям.

Стандартами допускается несколько методов измерения содержания в полимерных материалах влаги и летучих.

Содержание влаги и летучих можно определить по потере массы испытуемого материала после нагревания и выдержки при определенной температуре в термошкафу.

Испытания проводят следующим образом. В бюкс, взвешенный с точностью не более  $\pm 0,0002$  г, помещают от 2 до 5 г анализируемого вещества, взвешенного с той же точностью. Если испытывается порошкообразный или гранулированный материал, то навеску встряхиванием равномерно распределяют по дну бюкса, а при анализе волокнистых материалов навеску раскладывают в бюксе. При испытании некоторых материалов (например, фторопластов) навеску рекомендуется предварительно таблетировать.

Затем открытые бюксы с крышками помещают на закрытые асбестовым картоном полки термошкафа, располагая бюксы не ближе 25 мм от стенок. Температура и продолжительность высушивания для многих полимерных материалов предусмотрены в стандартах. Если условия высушивания специально не оговорены, то бюксы выдерживают в термошкафу при  $100 - 110^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы, т. е. до тех пор, пока разница между двумя последовательными взвешиваниями, проводимыми через 30 мин, не будет превышать 0,0002 г. Температурный режим высушивания контролируется термометром, ртутный шарик которого касается асбестового картона.

По окончании высушивания бюксы закрывают крышками и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе с прокаленным хлоридом кальция, после чего бюксы повторно взвешивают с указанной выше точностью.

Содержание летучих веществ и влаги  $W$  (в %) вычисляют по формуле:

$$W = (a - b) \cdot 100/a,$$

где  $W$  – искомая влажность;

$a$  – масса бюкса с навеской до высушивания, г;

$b$  – масса бюкса с навеской после высушивания, г.

В протокол испытаний заносят среднеарифметическое значение из результатов трех измерений, округленное до 0,1%. Рас-

хождение между результатами измерений не должно превышать 0,3%.

Данный метод определения влаги и летучих в сырье довольно прост, но его недостатком является большая продолжительность.

Метод анализа с использованием инфракрасной лампы требует в 20-40 раз меньше времени, чем описанный выше, так как здесь применяется более эффективный способ нагрева материала. Ускоренный метод целесообразно использовать для определения влаги и летучих в негетерогенных полимерах.

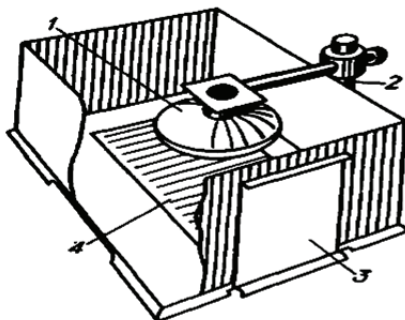
Применяемая аппаратура и посуда: инфракрасная лампа мощностью 500 Вт, лабораторный автотрансформатор, низкие чашки диаметром 60-100 мм с крышками, эксикатор, аналитические весы. Облучение испытуемого материала осуществляется на установке, представленной на рис. 21. При работе следует пользоваться темными очками.

Испытания проводят следующим образом. В предварительно взвешенную до постоянной массы чашку помещают около 10 г испытуемого материала, закрывают крышкой и взвешивают с точностью до  $\pm 0,0002$  г. Затем открывают крышку и чашку с навеской устанавливают в центр светового круга, создаваемого лампой накаливания. Лампу предварительно прогревают в течение 10 мин. Напряжение накала лампы должно быть отрегулировано лабораторным автотрансформатором, включенным в сеть лампы, таким образом, чтобы температура поверхности испытуемого материала составляла 100-110°C.

Для измерения указанной температуры ртутный шарик термометра (или спай термопары) следует располагать на облучаемой поверхности, слегка присыпав материалом.

Расстояние лампы от поверхности анализируемого вещества и продолжительность облучения чаще всего подбирают эмпирически, однако для некоторых полимеров эти параметры указаны в стандартах. Например, при определении влаги и летучих в поливинилхлоридах согласно ГОСТ 14043-78 инфракрасная лампа должна помещаться на высоте 500 мм от облучаемой поверхности, при этом высушивание продолжается 2 мин. После облучения чашку с испытуемым веществом закрывают крыш-

кой, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают с точностью до  $\pm 0,0002$  г.



**Рис. 21.** Установка для определения влаги ускоренным методом:

1 – инфракрасная лампа; 2 – штатив; 3 – задвижка;

4 – металлический лист или асбест

Содержание влаги и летучих веществ в полимере вычисляют по формуле, используемой в предыдущем методе.



**Рис. 22.** Анализаторы влажности современного типа



А также на рисунке 22 приведены современные модели анализатора влажности.

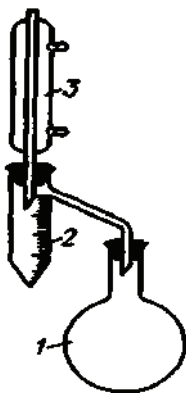
Определение содержания влаги в полимерах с помощью реактива Фишера (ГОСТ 11736-78) используется в тех случаях, когда измерение влаги другими методами затруднено или невозможно.

Метод Фишера позволяет быстро и точно найти любые количества воды в самых различных веществах.

Метод с применением реактива Фишера основан на реакции окисления диоксида серы иодом в присутствии воды. Растворенную навеску испытуемого вещества титруют реактивом Фишера. Конец титрования фиксируют по изменению окраски раствора от желтого до красно-коричневого или по отклонению стрелки микроамперметра в случае электрического титрования.

Для проведения химического анализа с помощью реактива Фишера требуется специально обученный лаборантский персонал из состава ЦЗЛ.

Метод Дина и Старка требует меньше времени, чем метод высушивания, однако он используется в основном для определения воды в смолах и пресс-порошках с большим содержанием влаги.



**Рис. 23.** Прибор для определения содержания влаги по методу Дина и Старка:  
1 – колба; 2 – приемник-ловушка; 3 – холодильник

Метод основан на отгонке воды из раствора исследуемого продукта в безводном растворителе – толуоле, бензоле, бензине «галоша» (рис. 23).

В чистую сухую колбу 1 помещают 100 г анализируемого вещества, взвешенного с точностью до  $\pm 0,1$  г, и прибавляют 100 мл растворителя. Содержимое колбы перемешивают и вносят в нее кусочки капилляров или пористого материала, для того чтобы кипение проходило равномерно. Колбу соединяют с приемником-ловушкой 2, а последнюю – с холодильником 3. Колбу и холодильник укрепляют в штативе, в рубашку холодильника пускают воду и ведут подогрев колбы так, чтобы конденсирующаяся жидкость вытекала из трубки со скоростью 2 – 4 капли в секунду. При этом вода скапливается на дне насадки, а растворитель – в верхней части. Растворитель, переполняющий приемник, стекает обратно в колбу. Кипячение прекращается тогда, когда объем воды в приемнике перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Измерение количества воды проводят после охлаждения жидкости в приемнике до комнатной температуры.



**Рис. 24.** Современные модели прибора Дина и Старка

Массовую долю воды  $W$  (в %) вычисляют по формуле:

$$W = V \times 100 / m,$$

где  $V$  – объем воды в приемнике-ловушке, мл;  $m$  – навеска продукта, г.

На рисунке 24 приведены современные модели прибора Дина и Старка.

#### ***2.4.1. Влияние влаги и летучих на перерабатываемость полимеров и свойства изделий***

При повышенном содержании влаги в порошкообразном сырье существенно ухудшается его сыпучесть, в результате чего в бункерах перерабатывающего оборудования происходит за-висание материала, приводящее к снижению точности объемно-го дозирования и нарушению равномерности питания машины.

При таблетировании материалов с плохой сыпучестью наблюдаются существенные колебания массы таблеток.

Если влаги и летучих в сырье содержится больше нормы, то в процессе переработки существенно повысится текучесть расплава полимера, так как влага и летучие выполняют роль смазки. Поэтому влажные полимерные материалы обладают лучшей способностью к переработке, чем материалы с малым содержанием влаги и летучих. Однако повышенная текучесть расплава при литье под давлением и прессовании приводит к перерасходу сырья вследствие вытекания расплава из формирующей полости в плоскость разреза и затекания его в зазоры между подвижно сопрягаемыми деталями.

Наличие излишней влаги ухудшает также адгезионные свойства расплавов полимеров, в результате при вальцевании влажного сырья будет наблюдаться отрыв материала от поверхности вала.

Полимеры с влажностью выше допустимой (например, полиэтилентерефталат) быстро разрушаются при плавлении. Кроме того, в массе расплава образуется множество пузырей (например, при переработке поликарбонатов).

Указанные факторы весьма отрицательно сказываются на качестве изделий. При литье под давлением и прессовании полимерных материалов с большим содержанием влаги и летучих на поверхности изделий появляются серебристые полосы, разводы, волнистости, вздутия, пузыри и трещины, наблюдаются размерный брак, коробление и расслоение изделий. Экструзионные изделия, изготовленные из влажных полимерных материалов, отличаются шероховатой поверхностью. При каландровании влажных материалов в изделиях образуются пузыри, поры, ухудшается качество поверхности.

Наличие в сырье большого количества влаги и летучих отрицательно сказывается на физико-механических свойствах изделий: снижается прочность при статическом изгибе и растяжении, уменьшается ударная вязкость, понижается твердость. Кроме того, с ростом влажности сырья значительно ухудшаются диэлектрические свойства изделий (электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь и др.).

#### ***2.4.2. Меры предупреждения брака при переработке сырья с содержанием влаги ниже или выше нормы***

Если в сырье влаги и летучие вещества содержится меньше нормы, то с целью улучшения его таблетуемости и повышения текучести расплава в практике переработки иногда используется увлажнение материала водой, спиртом, ацетоном или некоторыми другими жидкостями. Увлажнение проводят, как правило, опрыскиванием материала водой или другой жидкостью при комнатной температуре. Стекловолоконистые материалы обычно пропаривают в течение 15 с – 2 мин.

Если влажность сырья выше нормы, то его следует подсушить. Для подсушки часто используются сушильные камеры полочного типа, представляющие собой герметически закрытый шкаф с обогреваемыми полками, на которые устанавливают противни с высушиваемым материалом. Процесс сушки ведется при циркуляции горячего воздуха или под вакуумом. Продолжительность сушки зависит от влажности исходного

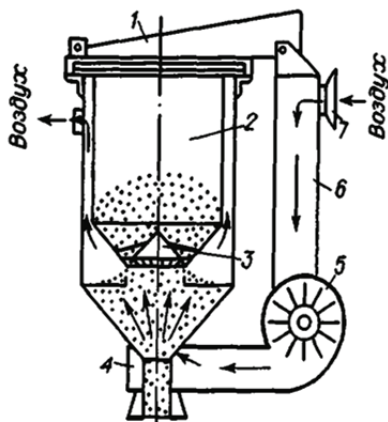
сырья, толщины слоя высушиваемого материала и температуры воздуха в сушильной камере. Температура сушки ограничена возможностью окисления материала в атмосфере теплого воздуха, а также температурой размягчения полимера, так как при ее достижении происходит спекание материала и образование комков.

При толщине слоя высушиваемого сырья 25-50 мм рекомендуются примерно следующие условия подсушки:

Вещество	Температура °С,	Время, ч
Полиакрилаты, полиметилметакрилаты, полиформальдегиды	65-90	2-3
Полиамиды, поликарбонаты	70-80	4-6
Пресс-порошки на основе: новолачных смол резольных смол	100	2-3
	190	2-3

Если процесс сушки ведется под вакуумом, то температура может быть несколько повышена, а время подсушки сокращено. При необходимости подсушенный материал просеивают и очищают от включений. Хранить высушенный материал следует обязательно в герметичной таре.

Для подсушки сырья могут быть использованы также сушильные устройства турбинного типа или ленточные сушилки непрерывного действия. Иногда для подсушки гранулированного и порошкообразного материала на литьевых или экструзионных машинах монтируют специальные бункеры, оснащенные нагревательной системой. С этой целью либо внутри корпуса бункера или на его наружной поверхности устанавливают электронагреватель, либо через толщу материала, засыпанного в бункер, пропускают горячий воздух, осушающий материал от влаги (рисунок 25). При подсушке сырья в бункерах одновременно достигается предварительный подогрев материала, что позволяет в ряде случаев существенно интенсифицировать процесс переработки полимеров.



**Рис. 25.** Бункер с устройством для подсушки и подгрева материала:

- 1 – крышка; 2 – внутренний бункер; 3 – распределитель;  
4 – нижний фильтр; 5 – вентилятор; 6 – фильтр

На некоторых предприятиях для подсушки и предварительного подгрева сырья используют камерные сушилки, которые в то же время являются емкостями загрузочного устройства, работающего по принципу пневматической эжекции. Эти сушильные устройства устанавливаются в непосредственной близости от литевых или экструзионных машин и обслуживают одновременно несколько единиц оборудования.

На экструзионном оборудовании подсушка полимерного материала может достаточно эффективно осуществляться инфракрасными нагревателями, которые устанавливаются над дозировочным лотком, связывающим бункер с загрузочным отверстием пластикационного цилиндра.

Иногда из сырья, содержащего достаточно большое количество влаги и летучих, удается получать качественные изделия, не прибегая к предварительной подсушке материала. Этого можно добиться, например, за счет удаления газообразных включений непосредственно из расплава. На экструзионном оборудовании отделение газовой фазы от расплава осуществляется, как правило, в пластикационном цилиндре через отверстия в его

корпусе или червяке. Дегазация расплава происходит в результате снятия давления на одном из участков червяка и связанного с этим бурного расширения сжатых и нагретых газов. Для увеличения поверхности массы и облегчения выхода газа в червячных машинах часто производится разделение расплава на множество мелких струй, например, с помощью торпеды-рассекателя.

Для удаления летучих продуктов из расплава при прессовании используются однократные или многократные подпрессовки. На литьевых машинах дегазация расплава осуществляется также в оформляющей полости за счет кратковременного раскрытия формы.

Если в производство одновременно поступает несколько партий материала как с повышенным, так и пониженным содержанием влаги и летучих, то можно смешать партии и таким образом усреднить материал по содержанию влаги. Операцию смешения проводят в усреднителях различных конструкций (усреднители пересыпного типа, центробежные смесители, вращающиеся барабаны и др.).

## **2.5. Усадка полимерного материала и методы его определения**

Усадка является одним из основных технологических показателей при формовании изделий из полимерных материалов. Качество изделий зависит от условий протекания усадочных процессов. Усадку определяют как разность размеров изделия и оформляющей полости формы. Различают усадку объемную и линейную.

При объемной усадке происходит уменьшение объема изделия при его остывании, а при линейной усадке уменьшаются линейные размеры изделия при его охлаждении.

Существует ряд различных точек зрения относительно физических причин возникновения усадки. Считают, что наибольший вклад в абсолютную величину усадки вносит изменение размеров и формы изделия за счет разницы температурных

коэффициентов линейного (объемного) расширения пластмасс и металла формы. Кроме того, существенно изменение объема за счет интенсивного выделения влаги и летучих веществ в окружающую среду после съема изделия. Для реактопластов следует учитывать и химическую усадку смолы при отверждении.

Измерение усадки необходимо при изготовлении пластмассовых изделий для установления их точных размеров. Усадку определяют при проведении контрольных, приемочных и арбитражных испытаний сырья. В ГОСТах и ТУ на полимерные материалы предусмотрен, как правило, показатель усадочных свойств. При конструировании изделий и формующего инструмента для оценки эксплуатационных свойств изделий и выбора конструкционных материалов также необходимо знать усадочные свойства.

Полимерные материалы обладают анизотропией усадки: значения усадки вдоль направления и перпендикулярно направлению литья различны. При литье под давлением анизотропия усадки обусловлена ориентацией молекулярных цепей полимера (для ненаполненных термопластов) или частиц наполнителя (для наполненных термопластов и реактопластов). Анизотропия усадки существенно зависит от конструкции формы, расположения литников, их числа, направления движения расплава. Для реактопластов с порошкообразным наполнителем усадка в направлении течения может превышать в 1,3-1,5 раза усадку в перпендикулярном направлении, для волокнонаполненных реактопластов – в 1,8-2 раза. Для оценки эксплуатационных свойств изделий из реактопластов определяют дополнительную усадку – разность размеров изделий до и после термообработки, снижающей внутренние напряжения в изделиях. Термообработка устраняет неоднородность усадки, возникшую в результате неравномерности отверждения и остывания различных элементов изделия, предотвращает коробление изделий при последующей эксплуатации.

Усадку полимерных материалов измеряют по ГОСТ 18616-80 (СТ СЭВ 890-78). Для термопластов сущность метода заключается в определении усадки – разности размеров формы и образцов, выраженной в процентах от размеров формы, и анизот-



ропии усадки. Для термореактивных формовочных масс предусмотрено кроме контроля определение дополнительной усадки - разности размеров образцов до и после термообработки и анизотропии дополнительной усадки.

Для проведения испытаний используются стандартные образцы в виде брусков размерами 120X15X10, 120X10X4, 50X6X4, 50X10X4 мм, а также дисков диаметром 100 мм, толщиной 4 и 3 мм и диаметром 50 мм, толщиной 2 мм.

Форма и размеры образца, а также режим получения, требования к его внешнему виду указываются в ГОСТах и ТУ на материал. Общие требования к изготовлению образцов из реактопластов и термопластов изложены в ГОСТ 12015-66 и 12019-66.

Образцы из реактопластов прессуют на прессе с регулированием давления прессования с точностью  $\pm 1$  МПа ( $10 \text{ кгс/см}^2$ ). Применяется пресс-форма поршневого типа. Загрузочная камера пресс-формы должна иметь размеры, допускающие загрузку реактопласта в один прием. Терморегулирующее устройство обогрева пресс-формы должно обеспечивать температуры прессования в пределах  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Возможно применение выталкивающих шпилек при обеспечении сохранности формы образца.

Поверхность оформляющей полости должна быть хромирована. Для облегчения извлечения образца из пресс-формы допускается уклон вертикальных стенок оформляющей полости до  $0,5^\circ$ .

Если в ГОСТах и ТУ на материалы не предусмотрены определенные требования предварительной подготовки, то подсушки материала перед изготовлением образцов не требуется. Допускается таблетирование и предварительный подогрев реактопластов. При прессовании образцов время между окончанием загрузки реактопласта в пресс-форму, предварительно нагретую до температуры прессования, и началом повышения давления на материал должно составлять  $15 \pm 5$  с. Образцы, склонные к короблению, после извлечения из пресс-формы помещают в специальные приспособления, в которых они должны находиться под нагрузкой до полного охлаждения. Готовый образец очищают от грата так, чтобы поверхность образца не имела повреждений. Места, по которым проводилось снятие грата, полируют.

Испытания образцов должны проводиться не ранее чем через 16 ч с момента их прессования.

Образцы из термопластов получают литьем под давлением на литьевых машинах. Конструкция литьевой машины должна обеспечивать регулирование и контроль следующих параметров при отливке образцов: усилие впрыска, объем или массу дозы материала, время цикла и его основных элементов, температуру нагревательного цилиндра и расплава, впрыскиваемого в форму. Используемая литьевая форма должна иметь систему жидкостного термостатирования. Заполнение оформляющей полости формы должно осуществляться с торца. Поверхность литьевой формы должна быть хромирована и отполирована.

При необходимости, если это оговорено в ГОСТах и ТУ на материал, термопласт предварительно подсушивают, подогревают или смешивают с красителем. После введения литьевой машины в устойчивый режим работы измеряют температуру расплава с помощью спая игольчатой термопары или шарика термометра, введенного в середину массы при впрыске ее в стакан, установленный около сопла. Это определение температуры проводят не менее двух раз. Температуру на поверхности оформляющей полости формы периодически измеряют в нескольких точках поверхности каждой полуформы с точностью  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  при раскрытой форме, после извлечения из нее образца.

Для испытания отбирают образцы, изготовленные только в условиях безостановочной работы литьевой машины и воспроизводимости каждого цикла. У образцов, отобранных для испытаний, удаляют литник, а его остаток зачищают. Образцы испытывают не ранее чем через 16 ч с момента их изготовления, если в ГОСТах и ТУ на термопласт нет указания о предварительной тепловой обработке для снятия внутренних напряжений, вызванных неравномерным остыванием различных частей образца в форме.

В ГОСТ 18616-80 оговорены точность изготовления оформляющих элементов пресс-форм и литьевых форм и шероховатость  $R_a$  поверхности пуансона и матрицы.

Перед испытанием образцы кондиционируют (ГОСТ 12423-66). Если для данного материала не предусмотрено особых условий кондиционирования, то образцы выдерживают при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. А при определении дополнительной усадки образцы из реактопластов подвергают термообработке в течение 168 часов при температуре для фенопластов и аминопластов на основе меламина  $10 \pm 2^\circ\text{C}$  и для амниопластов на основе мочевины  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Испытания проводят на пяти образцах, полученных последовательными формованиями в одном гнезде формы. Размеры образца и матрицы формы (расстояние между фиксированными точками) устанавливают в направлении, перпендикулярном направлению формования, а для определения анизотропии усадки, дополнительной усадки и ее анизотропии – в перпендикулярном и параллельном направлению формования. Измерения проводят любыми инструментами с точностью до 0,01 мм при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . При этом за ширину бруска принимают среднеарифметическое значение из результатов трех измерений по его длине. Для реактопластов допускается устанавливать размеры матрицы измерением образцов из свинца, полученных холодным прессованием на этой пресс-форме.

Усадку  $S$  (в %) вычисляют по формуле:

$$S = (l_1 - l) \times 100 / l_1$$

где  $l$  – длина (или диаметр) образца, мм;

$l_1$  – длина (или диаметр) матрицы формы, мм.

Дополнительную усадку  $HS$  (в %) вычисляют по формуле:

$$HS = (l - l_2) \times 100 / l,$$

где  $l$  – размер образца перед термообработкой, мм;

$l_2$  – размер образца после термообработки, мм.

Анизотропию усадки  $a_y$  и анизотропию дополнительной усадки  $a'_y$  (в %) вычисляют по формулам:

$$a_y = S_b / S_l; \quad a'_y = HS_b / HS_l$$

где  $S_b$  и  $HS_b$  – усадка и дополнительная усадка перпендикулярно направлению формования, %;

$S_l$  и  $HS_l$  – усадка и дополнительная усадка вдоль направления формования, %.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение из результатов всех определений. В случаях, предусмотренных ГОСТами и ТУ на материал, необходимо также дать характеристику разброса данных, оцениваемую среднеквадратичным отклонением (ГОСТ 14359-69).

В протоколе испытания должны быть указаны следующие данные:

- название и марка материала; предприятие-изготовитель;
- число образцов, их форма, размеры и дата изготовления;
- условия кондиционирования к термообработки образцов, их внешний вид после термообработки;
- значения усадки, дополнительной усадки, анизотропии усадки или дополнительной усадки для всех образцов и среднеарифметическое значение;
- среднеквадратичное отклонение;
- дата испытания.

### ***2.5.1. Влияние параметров процесса переработки и свойств сырья на усадку***

В значительной степени величина и анизотропия усадки зависят от свойств сырья, параметров процесса переработки, числа и расположения литников, геометрических характеристик изделия.

Из термопластов наибольшей усадкой обладают кристаллические полимеры ввиду того, что у них велики температурные коэффициенты объемного и линейного расширения. Так, усадка при литье под давлением для некоторых видов термопластов составляет: полиамид 0,8-2,5%; полиэтилен низкой плотности 1,5-3,0%; полиэтилен высокой плотности 2,5-8%; полипропилен 1,3-3,5%. Аморфные же полимеры характеризуются меньшей усадкой, например: полистирол 0,4-0,6%; поливинилхлорид 0,5-1,0%; полиметилметакрилат 0,5-1,0%. Введение наполнителей в

термопласты и реактопласты уменьшает температурные коэффициенты объемного и линейного расширения и снижает усадку. Повышению размерной точности и уменьшению колебания усадки способствует высокая дисперсность наполнителя, равномерность его распределения по объему изделия.

Содержание летучих и влаги в сырье способствует увеличению усадки изделий. Так, снизив содержание остаточного фенола в пресс-порошке с 6 до 3,5%, можно добиться уменьшения усадки отливок и изделий от 1,5-1,7 до 1,2-1,5%. Использование материалов с малым содержанием свободного фенола обеспечивает получение более стабильных по размерам изделий.

При переработке гигроскопических гранулированных и порошкообразных материалов: полиамида, полиформальдегида, различных пресс-порошков реактопластов – следует иметь в виду, что повышенное влагосодержание в сырье вызывает появление усадочных раковин в изделии и повышенную усадку. С целью устранения дефектов, обусловленных протеканием усадочных явлений вследствие повышенной влажности, сырье предварительно подсушивают в сушилках полочного типа: термопласты при 70-100°C в течение 1-2 ч (полиамиды и поликарбонаты 8-24 ч) и реактопласты при 50-70 °C в течение 10- 24 ч.

Значительное влияние на усадку оказывает температура формования. При прессовании и литье реактопластов с увеличением температуры формования процесс отверждения проходит более полно и сопровождается выделением большего количества летучих и увеличением усадки. Усадка аморфного термопласта при литье под давлением зависит от температуры формы. Чем ниже температура формы, тем выше скорость охлаждения и тем меньше усадка аморфного термопласта. Усадка изделий из кристаллических полимеров также уменьшается при снижении температуры формы, поскольку в этом случае отвод тепла происходит быстрее и процесс кристаллизации протекает не полностью.

Увеличение времени выдержки изделия из термопласта под давлением способствует уменьшению усадки. Так, усадка изделий из поликарбоната снижается в два раза при изменении времени выдержки от 3 до 35 с при температуре формы 100°C и давлении литья 100 МПа. Для реактопластов с повышением вре-

мени выдержки на стадии отверждения изделия от 1 до 5 мин усадка незначительно возрастает, а затем при времени выдержки от 5 до 15 мин. усадка снижается. На усадку изделий из волокнитов увеличение времени выдержки практически не влияет. Такой технологический параметр, как давление формования (прессования, литья), оказывает существенное влияние на значение усадки. При очень низком давлении формования усадка обычно велика и точность размеров изделия мала, при слишком большом давлении усадка меньше, но возникают трудности при удалении изделий из формы (возможны повреждения).

Усадка зависит от отношения площади поверхности изделия к его объему. Чем больше это отношение, тем быстрее охлаждается деталь и тем больше ориентационные напряжения и, следовательно, усадка. Например, для двух изделий из полистирола (брусков шириной 20 мм и длиной 200 мм) с уменьшением толщины изделия от 6 до 2 мм и увеличением отношения поверхности к объему от 0,45 до 1,08 соответственно усадка возрастает в 1,9 раза.

На протекание усадочных процессов значительное влияние оказывает расположение литниковых каналов. С целью снижения усадки, вызывающей искривление плоских изделий; необходимо применять такие впускные литниковые каналы, например щелевые или многовпускные, чтобы было обеспечено образование параллельных протоков в форме. Снижения ориентационных напряжений в изделии, т. е. анизотропии усадки, можно достигнуть, создав условия для перемешивания отдельных струй расплава при заполнении формы.

Для предупреждения повышенной усадки и коробления изделий рекомендуется использовать высокие температуры переработки (прессования, литья) и пониженные температуры формы, создавать равномерное температурное поле формы. С целью снижения внутренних напряжений в пресс-изделиях и отливках, вызывающих их коробление вследствие неравномерности усадки отдельных частей, изделия часто подвергают термообработке (отжигу). При этом изделие медленно нагревают до определенной температуры, называемой температурой отжига, выдерживают при этой температуре и затем медленно охлаждают. Тем-

температуру отжига предварительно выбирают для каждого вида изделия путем его выдержки в определенной среде (воздух, масло, вода) с постепенным повышением температуры на 3-5°C до тех пор, пока не наступит изменение формы и размеров изделия. Температура отжига, например, для полиэтилена 100, полистирола 60-70, полиамида 150 °С. Продолжительность отжига колеблется от 3 мин до 6 ч для различных материалов. При термообработке реактопластов постепенно повышают температуру в течение 2,5 ч до 145°C, выдерживают изделия при этой температуре в течение 1,5-2,5 ч и дают им медленно остыть до 40 °С. Термообработку изделий обычно проводят в термощафах.

## **2.6. Термомеханические характеристики полимеров и методы их оценки**

Полимеры – это вещества, молекулы которых состоят из большого числа элементарных звеньев одинаковой структуры. Полимеры разделяют на термопласты и реактопласты. Изделия из термопластов при формовании требуют охлаждения расплава в форме ниже температуры стеклования или кристаллизации. При нагревании эти полимеры переходят в вязкотекучее состояние, не изменяя своей химической структуры. Повторный нагрев и охлаждение не приводят к существенному изменению свойств термопластов. Термопласты (полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид и др.) перерабатывают в изделия экструзией, литьем под давлением, пневовакуумформованием и другими методами.

Изделия из реактопластов получают формоустойчивость в результате химической реакции сшивки- образования трехмерной «сшитой» структуры макромолекул. При этом реактопласты теряют способность вновь переходить в вязкотекучее состояние. Процесс образования трехмерной структуры реактопласта принято называть отверждением. К реактопластам относят и реакционноспособные олигомеры чаще всего фенолформальдегидные и эпоксидные смолы, простые и сложные эфиры, углеводородные олигомеры с концентрациями функциональными групп

пами, отверждающиеся при нагревании и без него. Реактопласты перерабатывают в изделия традиционными методами: прессованием, литьевым прессованием, литьем под давлением. Интенсивно развивается метод формования реакционноспособных олигомеров в «жидкой фазе», объединяющий в одной стадии процессы подготовки материала, формования и отверждения изделия.

Термопласты могут находиться в трех физических состояниях: твердом (кристаллическом или стеклообразном), высокоэластическом и вязкотекучем. В кристаллическом и стеклообразном состоянии полимер ведет себя как жесткое и хрупкое тело, которое даже под действием сравнительно высоких нагрузок (порядка 10 МПа) испытывает весьма незначительные деформации (несколько процентов), причем эти деформации мало зависят от температуры и исчезают после снятия нагрузки практически мгновенно. В высокоэластическом состоянии полимер может подвергаться весьма большим деформациям (до 1000%), сохраняя при этом способность к почти полному восстановлению формы после снятия нагрузки. Развитие и исчезновение высокоэластической деформации носит релаксационный характер (процессы протекают по времени). Времена релаксационных процессов и значения предельных высокоэластических деформаций существенным образом зависят от температуры. В вязкотекучем состоянии полимер приобретает способность неограниченно деформироваться даже под действием сравнительно малых нагрузок, при этом после снятия нагрузки достигнутая деформация практически полностью сохраняется.

Каждому физическому состоянию полимера соответствует определенный способ переработки: в твердом состоянии могут быть использованы механические методы (точение, сверление, фрезерование и др.), в высокоэластическом – пневмо- и вакуумформование, гибка, штампование и другие, а в вязкотекучем – литье под давлением, экструзия, прессование и др. Таким образом, для определения температурных областей, в пределах которых может быть использован тот или иной метод переработки, необходимо знать температуры, при которых полимер переходит из одного физического состояния в другое. Кроме того, зна-



ние указанных температур необходимо для оценки эксплуатационных характеристик полимерных материалов (верхней допустимой температуры применения) и определения температуры, до которой следует охлаждать изделия на заключительной стадии переработки во избежание деформации при их удалении из формующего инструмента или при транспортировке.

Для определения температур переходов в полимерах наиболее удобно использовать термомеханические кривые – графические зависимости деформации от температуры при постоянном напряжении и определенном времени воздействия.

На рис. 26, (а) представлена типичная термомеханическая кривая аморфного полимера, на которой четко видны три характерных участка, соответствующих трем физическим состояниям полимера. Температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (температура стеклования  $T_g$ ) и из высокоэластического в вязкотекучее состояние (температура текучести  $T_f$ ) не являются явно выраженными точками, а определяются как средние температуры довольно протяженных переходных областей. Интервал температур, соответствующий высокоэластическому состоянию, и температуры переходов зависят не только от типа аморфного полимера, но и от его молекулярной массы: чем ниже степень полимеризации, тем в меньшем температурном интервале реализуется высокоэластическое состояние.

У кристаллических полимеров (рис. 26, b) наблюдается более резкий переход из твердого состояния в высокоэластическое и более узкая температурная область высокоэластичности, чем у аморфных полимеров (иногда область высокоэластичности совсем вырождается). Температура, соответствующая переходу полимера из кристаллического состояния в высокоэластическое (или вязкотекучее, если область высокоэластичности отсутствует), называется температурой плавления  $T_m$ .

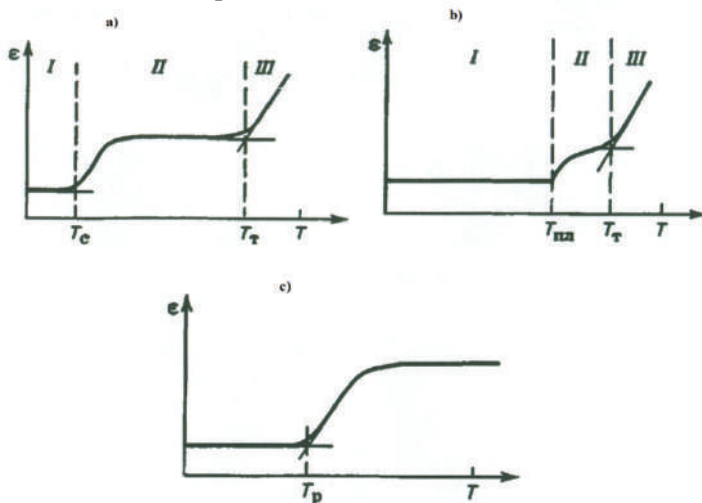
Термомеханическая кривая реактопласта (рис. 26, c) в области сравнительно высоких температур, при которых скорость отверждения композиции весьма мала, напоминает термомеханическую кривую низкомолекулярного аморфного термопласта,

т.е. полимер практически не имеет области высокоэластичности и при некоторой температуре (температуре размягчения  $T_p$ ) начинает сразу переходить из твердого в вязкотекучее (пластично-вязкое) состояние. При дальнейшем повышении температуры вследствие интенсивного развития процесса отверждения сопротивление деформированию материала возрастает и термомеханические кривые постепенно становятся горизонтальными, что соответствует полностью отвержденному состоянию полимера.

Важной характеристикой термопластов является их способность к деструкции (разложению) при нагревании.

Термодеструкция полимера сопровождается различными химическими и физическими превращениями, образованием жидких или газообразных продуктов, изменением окраски и т.д.

Термодеструкция полимера может протекать как при нагреве до высокой температуры, так и при длительном термическом воздействии в области сравнительно невысоких температур:



**Рис. 26.** Термомеханические кривые аморфного (а) и кристаллического (б) термопластов и реактопластов (с): I – область стеклообразного состояния; II – область высокоэластического состояния; III – область вязкотекучего состояния

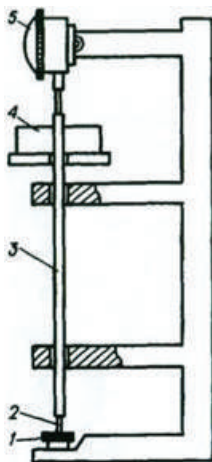
Температурные характеристики обычно определяют по термомеханическим кривым путем проведения касательных к восходящим участкам кривых до пересечения их с линиями, являющимися продолжением горизонтальных участков кривых (см. рис. 26). Методика снятия термомеханических кривых основана на измерении деформаций полимера, возникающих при периодическом вдавливании цилиндрического наконечника в образец, нагреваемый со скоростью  $1-2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  под действием напряжения  $0,2-0,3$  МПа. Образцы выдерживают под нагрузкой в течение 10 с через каждые  $10^{\circ}\text{C}$  для термостойких материалов и через  $5^{\circ}\text{C}$  – для нетермостойких.

Образцы для испытания должны иметь форму пластинок с плоскими, параллельными друг другу основаниями и линейными размерами не менее 10 мм и толщиной 3,0-6,5 мм. Образцы перед испытаниями кондиционируют в стандартных условиях (ГОСТ 12423-66). Испытывают не менее трех образцов.

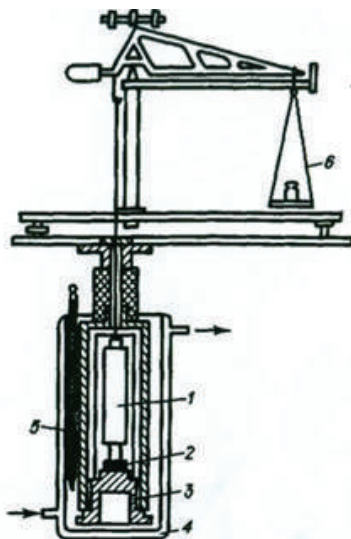
Термомеханические кривые могут быть получены также путем измерения деформаций в процессе сдавливания таблетки (диаметром 20 мм и толщиной 2-3 мм) усилием  $0,2-0,3$  МПа между двумя плоскопараллельными пластинами при нагреве полимера со скоростью  $2-3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Таблетки прессуют из порошков при комнатных температурах под давлением 30-40 МПа.

Для измерения деформаций, развивающихся в образце за определенный промежуток времени при данной температуре и заданном напряжении, используются приборы различных конструкций.

Прибор Вика (рис. 27), описанный в ГОСТ 15088-83 (СТ СЭВ 3760-82), состоит из нагружающего устройства, обеспечивающего общую нагрузку на образец  $1\pm 0,25$  Н или  $50\pm 0,25$  Н; указателя деформации часового типа с ценой деления 0,01 мм; системы регулирования температуры образца, обеспечивающей равномерное повышение температуры воздушной среды с заданной скоростью; датчика для измерения температура в зоне расположения образца с точностью  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Внедряемый в образец 1 наконечник 2 имеет форму цилиндра с основанием  $1\text{ мм}^2$  (диаметр  $1,13\pm 0,01$  мм).



**Рис. 27.** Прибор Вика: 1 – образец; 2 – цилиндрически наконечник; 3 – штырь; 4 – груз; 5 – индикатор перемещения



**Рис. 28.** Весы Каргина: 1 – груз; 2 – образец; 3 – винтовой столик; 4 – термостат; 5 – термометр, 6 – чашка весов с грузами

При проведении испытаний образец 1 устанавливают в прибор под наконечник 2 и прогревают его с заданной скоростью, периодически нагружая образец и определяя по показаниям индикатора общую деформацию полимера. По полученным данным строят зависимость «деформация – температура»

Весы Каргина (рис. 28) состоят из термостата 4, снабженного термометром 5 и системой программного управления скоростью повышения температуры. В качестве нагружающего устройства используются разноплечие весы, у которых к короткому плечу подвешен груз 1, имеющий на нижнем конце цилиндрический наконечник диаметром 3-4 мм, а к длинному плечу прикреплена чашка с гирями 6, предназначенными для регулирования давления, производимого наконечником на образец 2.

Задав необходимое давление на образец и настроив терморегулирующее устройство на заданную скорость повышения температуры, посредством оптического приспособления фиксируют деформацию образца при очередной температуре.

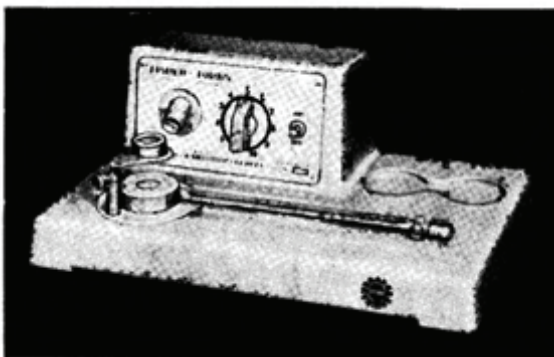
### ***2.6.1. Определение температуры плавления***

*Температура плавления* – это максимальная температура интервала плавления кристаллической фазы. К кристаллизующим пластмассам относятся пластмассы, способные частично кристаллизоваться с образованием кристаллической фазы, окруженной некристаллическими областями. К аморфным полимерам относят вещества, которые могут существовать в трех физических состояниях – стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем.

Известен ряд методов определения температуры плавления полимеров.

В первом из них используется *прибор Фишера-Джонса*, рис. 29. Этот метод наиболее широко используется в настоящее время.

Прибор состоит из нагревательного блока, температура в котором контролируется реостатом, термометра и увеличительной линзы. Небольшая гранула или щепотка полимера помещается в электрически обогреваемый блок вместе с несколькими каплями силиконовой жидкости. Образец накрывается покровным стеклом, и температура постепенно поднимается до тех пор, пока полимер не расплавится или не размягчится достаточно, чтобы он мог легко деформироваться.

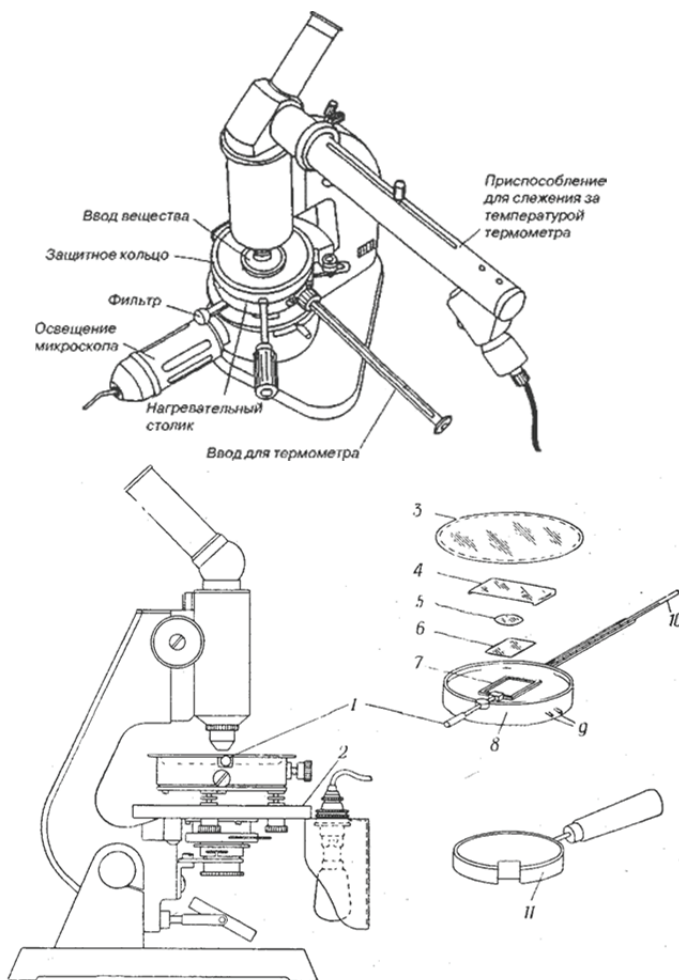


**Рис. 29.** Прибор Фишера-Джонса для определения температуры плавления(воспроизведено с разрешения фирмы Fisher scientific Co., Pittsburg, Pa)

Мениск, образованный силиконовой жидкостью, хорошо виден через увеличительное стекло. Температура, при которой происходит смещение мениска, принимается за температуру плавления. Ожидаемая точность метода составляет  $\pm 5^{\circ}\text{F}$  по сравнению с литературными данными.

Этот метод применим как к *кристаллическим*, так и к *аморфным* полимерам.

Для любых кристаллических полимеров точка плавления выражена достаточно резко, так что переход фиксируется очень легко. Аморфные полимеры, напротив, размягчаются в широком диапазоне температур, что затрудняет определение их точки плавления.



**Рис. 30.** Прибор Кюфлера для определения температуры плавления.

1 – винт для регулировки положения предметного стекла; 2 – столик микроскопа; 3 – круглая стеклянная крышка с шлифованным краем; 4 – стеклянный мостик; 5 – тонкое покровное стекло; 6 – специальное предметное стекло; 7 – съемный держатель; 8 – нагревательный блок с отверстием в центре; 9 – электрические клеммы к реостату; 10 – термометр, дающий исправленные показания; 11 – алюминиевый шаблон для охлаждения блока

Второй метод, известный под названием *метода Кофлера*, используется только для частично кристаллических полимеров. В этом методе образец помещается на нагреваемый предметный столик микроскопа, а полимер рассматривается через скрещенные поляриды (рис. 30). Когда полимер плавится, исчезает характерное двойное лучепреломление, обусловленное присутствием кристаллических образований. Температура, при которой двойное лучепреломление (обычно в виде всех цветов радуги) полностью исчезает, принимается за температуру плавления. По ГОСТу 21553-76 для определения температуры плавления кристаллизующихся полимеров, представленных в виде пленок, порошков, листов, гранул, используют следующие методы:

- поляризационно-оптический (ПОА);
- дифференциальный термический (ДТА);
- визуальный (ВА).

Сущность *ПОА* заключается в измерении температуры, при которой исчезает двойное лучепреломление от образца пластмассы, нагреваемого с регулируемой скоростью, на предметном столике поляризационного микроскопа. Для определения температуры плавления методом ПОА применяют микроскоп с круговым поляризатором или поляризационный микроскоп от 50 до 100-увеличения; термометры лабораторные и нагревательный столик (рис. 31).

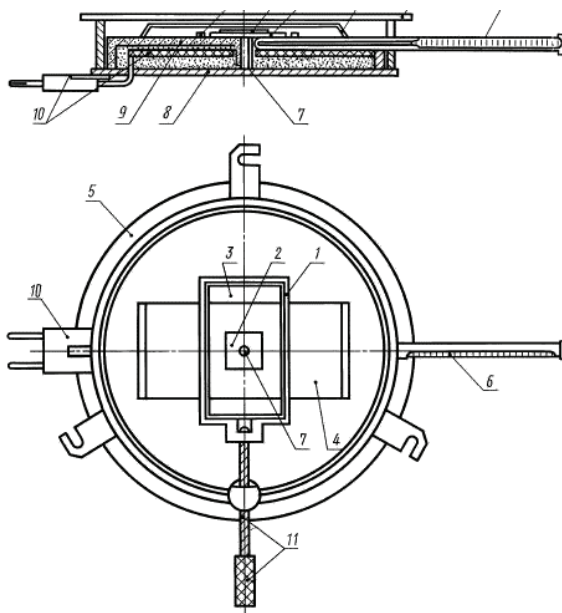
Для определения  $T_{пл}$  предметное стекло с образцом в виде пленки устанавливают на нагревательном столике так, чтобы лучи света проходили через образец. Источник света регулируют на максимальную интенсивность и фокусируют микроскоп. Поворачивая анализатор, создают темное поле, на фоне которого образец кажется светящимся. После этого образец нагревают со скоростью 1-2<sup>0</sup>С/мин. Фиксируют температуру в градусах Цельсия, при которой исчезает двойное лучепреломление от образца и остается темное поле.

Сущность *ДТА* метода заключается в измерении температуры образца пластмассы, при которой на непрерывно регистрируемой дифференциальной термической кривой появляется эн



дотермический пик плавления образца, помещенного в ячейку-держатель прибора ДТА (рис. 32), нагреваемого с регулируемой скоростью. Испытание осуществляют по следующим стадиям:

- 1) нагрев и плавление;
- 2) охлаждение и кристаллизация;
- 3) нагрев и плавление.

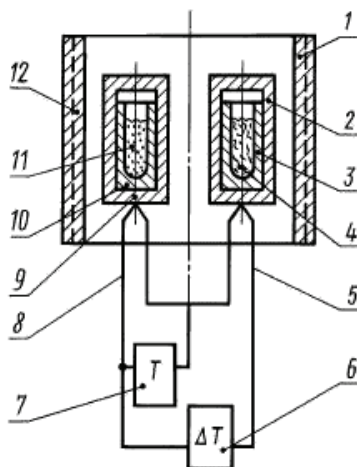


**Рис. 31.** Нагревательный столик прибора

- 1 – подвижная рамка; 2 – покровное стекло; 3 – предметное стекло;  
4 – тепловой экран; 5 – крышка; 6 – термометр; 7 – отверстие для прохода света;  
8 – камера; 9 – металлический блок; 10 – электронагреватель с регулятором;  
11 – микрометрический винт

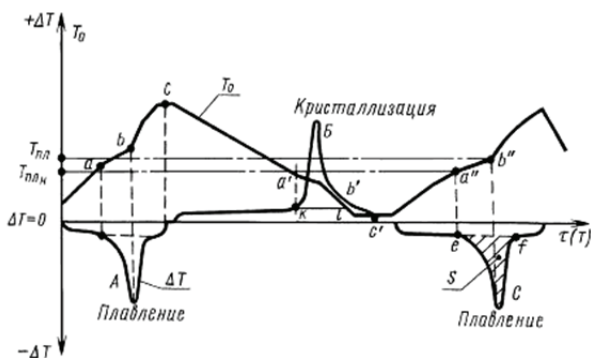
Стадии 1 и 2 позволяют подобрать оптимальную чувствительность и скорость регистрации сигнала  $\Delta T$  (кривая ДТА) (рис. 33), стадия 3- определить температуру плавления. Дифференциальная термическая кривая образуется непрерывной реги-

страцией разности температур эталона и образца, нагреваемых с постоянной скоростью в идентичных условиях ( $\Delta T = T_s - T_0$ ).



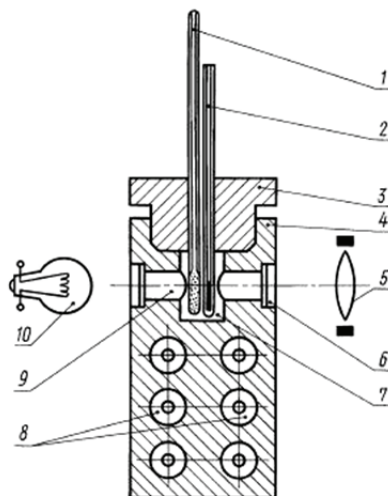
**Рис. 32.** Прибор ДТА

1 – обогреваемый блок; 2, 9 – ячейки держатели; 3, 10 – стаканчики для эталона 4 и образца 11; 5, 8 – датчики температуры; 6 – система непрерывной автоматической синхронной регистрации температуры образца; 12 – электронагреватель



**Рис. 33.** Кривая ДТА

Сущность метода ВА заключается в измерении температуры, при которой визуально наблюдается момент перехода образца, помещенного в прозрачном капилляре и обогреваемого с регулируемой скоростью, в расплавленное (текущее) состояние (рис. 34).



**Рис. 34.** Прибор для визуального определения температуры плавления:

1 – термометр; 2 – капиллярная трубка для образца; 3 – крышка; 4 – металлический блок; 5 – объектив; 6 – окно; 7 – внутренняя полость; 8 – отверстия для прохода света; 9 – лампы; 10 – электронагреватель

Навеску полимера 1-10 мг помещают в капилляр 2 из жаростойкого стекла. Капилляр вместе с термометром 1 вставляют в металлический блок 4 с крышкой 3. Блок снабжен окнами 6 из жаростойкого стекла и отверстиями 8 для прохода света от лампы 9. Внутренняя полость 7 обогревается электронагревателями 10. За моментом расплавления образца наблюдают через объектив 5, фиксируя температуру  $T_p$  по термометру 1 при скорости нагрева образца 1-2°C/мин. За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 3°C.

Для оценки термостойкости (или, что идентично, термостабильности или термоустойчивости) используют характеристики двух типов: время, в течение которого полимер выдерживает данную температуру без разложения,  $t_{\text{ир}}$  и температуру начала термодеструкции  $T_{\text{ир}}$ . Методы оценки термостойкости основаны на изучении явлений, протекающих при деструкции. Это – изменение свойств полимера (вязкости расплава, молекулярной массы, прочностных характеристик), изменение окраски и прозрачности, выделение продуктов деструкции и т.д.

Для оценки термостойкости чаще всего применяется реологический метод, заключающийся в измерении отрезка времени, в течение которого вязкость расплава при данной температуре остается практически неизменной.

Для определения зависимости вязкости расплава от продолжительности термического воздействия могут быть использованы вискозиметры как ротационного, так и капиллярного типов.

На ротационных вискозиметрах испытания проводят следующим образом. В рабочую камеру прибора, предварительно нагретую до заданной температуры, помещают образец и после стабилизации температурного режима подвергают деформированию с постоянной скоростью сдвига  $\gamma$  ( $\gamma = 10^{-2} - 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). В ходе опытов регистрируют изменение во времени касательного напряжения (или крутящего момента). Указанные зависимости довольно быстро достигают установившихся значений, которые сохраняются вплоть до начала термического разложения полимера, после чего напряжение начинает заметно уменьшаться. Термостойкость полимера определяется длиной горизонтального участка кривых «касательное напряжение-время» или «крутящий момент-время».

При оценке термостойкости полимера капиллярным методом используются, как правило, капиллярные вискозиметры постоянного расхода, так как у этих приборов (в отличие от вискозиметров постоянного давления) при изменении вязкости расплава не изменяются скорость сдвига и продолжительность выдавливания расплава через капилляр. Термостойкость поли-

мера при заданной температуре находят в результате серии опытов, отличающихся друг от друга временем термического воздействия, предшествующего выдавливанию расплава через капилляр. В ходе опытов регистрируют давление, под которым расплав выдавливается из капилляра. По полученным данным строят зависимость «вязкость-время термического воздействия» и по кривой определяют момент начала термодеструкции.

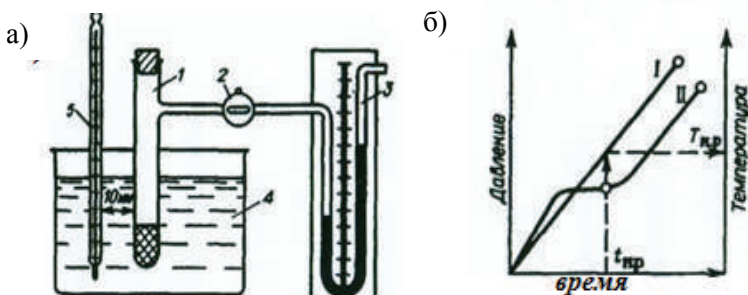
Термостойкость поливинилацеталей, фторопластов и некоторых других материалов оценивают по потере массы при нагревании. Момент начала разложения характеризуется резким возрастанием скорости убыли массы. Для испытания необходимы термошкаф, обеспечивающий поддержание температуры в камере с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ , аналитические весы, часы и бюксы. Полимер в виде порошка, гранул или таблетки помещают в бюкс и взвешивают с точностью  $\pm 0,0002$  г. Затем бюкс с испытуемым материалом помещают в термошкаф и через определенные промежутки времени извлекают оттуда для взвешивания с указанной выше точностью. По полученным данным строят зависимость «масса образца – время нагрева», резкий изгиб которой характеризует момент начала термического разложения.

Иногда для оценки термостойкости полимера используется значение потери массы вещества после нагревания при определенной температуре в течение заданного времени (например, в ТУ на фторопласты). Эта характеристика также может быть легко найдена по указанным выше графическим зависимостям.

Наиболее простым и универсальным методом нахождения температуры разложения полимера является метод, основанный на определении кинетики роста давления летучих продуктов, выделяющихся при нагревании материала. Температуру разложения находят по скачкообразному изменению хода кривой «давление летучих – время».

Испытания проводят на приборе, представленном на рис. 35 а. В пробирку 1, соединенную через трехходовой кран 2 с ртутным манометром, насыпают 1 г исследуемого вещества.

Пробирку опускают в баню с теплоносителем и на расстоянии 10 мм от нее устанавливают термометр. Постепенно нагревают баню и через определенные промежутки времени регистрируют температуру теплоносителя и давление летучих, скапливающихся в трубке ртутного манометра. Результаты испытаний используют для построения зависимостей «температура – время» и «давление – время», по которым находят температуру начала разложения (рис. 35 б).



**Рис. 35.** Схема прибора (а) и методика определения температуры разложения полимера по кинетике роста давления летучих продуктов (б):

а) 1 – пробирка с испытуемым материалом; 2 – трехходовой кран;  
3 – ртутный манометр; 4 – термостат; 5 – термометр.

I – зависимость «температура – время», II – зависимость  
«давление летучих – время»

### **2.6.2. Влияние термостойкости на перерабатываемость полимеров и свойства изделий**

В процессах переработки полимерных материалов важную роль играют термостойкость полимеров, температуры переходов полимеров из одного физического состояния в другое, а также особенности этих переходов (плавный или резкий). Эти характеристики определяют поведение полимера как на стадии предварительного подогрева и пластикации, так и на стадии формования и охлаждения. По температурам стеклования, плавления и размягчения выбирают температуру подсушки и предва-

рительного подогрева полимера и оценивают теплостойкость изделий, задают температуру по зонам пластикационного цилиндра и подбирают режим охлаждения формующего инструмента. Температура текучести и температура начала термического разложения ограничивают интервал температур переработки термопластов методами литья под давлением, экструзии и другими, причем с уменьшением этого интервала усложняется переработка материала, так как необходимо более точно регулировать температуру расплава. Если температурный интервал переработки находится в области высоких температур (поликарбонаты, полисульфоны и др.), то существенно возрастают время и мощность, затраченные на пластикацию материала, увеличиваются время охлаждения и тепловая усадка изделий.

В зависимости от формы термомеханической кривой в области перехода полимера из высокоэластического в вязкотекучее состояние предъявляют различные требования к конструкции узла пластикации литьевого и экструзионного оборудования: при плавном переходе (полиэтилены, полистиролы, поликарбонаты и др.) требуются червяки, имеющие сравнительно протяженную зону уплотнения и короткую зону загрузки; при резком переходе (полиамиды, полипропилены и др.) зона уплотнения должна быть короткой, а зона загрузки – удлиненной. Материалы с резким переходом в вязкотекучее состояние часто преждевременно застывают в литниковом канале или в формующей полости пресс-инструмента.

При переработке полимерных материалов с низкой термостойкостью вследствие термодеструкции вязкость расплава уменьшается или, наоборот, повышается (происходит сшивание полимера). Снижение вязкости, вызванное термодеструкцией, приводит при литье под давлением к образованию подливов на изделиях в плоскости разъема формы, а при экструзии – к уменьшению толщины стенок и появлению разнотолщинности. В то же время сшивание придает большую жесткость цепям полимера, что увеличивает степень ориентации и связанную с ней анизотропию свойств литьевых и экструзионных изделий. Иногда термическое разложение вызывает потемнение поверхности и

образование пузырей в готовых изделиях. Термодеструкция отрицательно влияет на прочностные свойства изделий.

При формировании покрытий из порошкообразных полимеров, протекающем в окислительной (воздушной) среде при наличии высокоразвитой поверхности, термическое разложение наступает раньше и при более низких температурах, чем при переработке другими методами.

В результате термодеструкции снижаются температура и время пленкообразования, что связано с уменьшением молекулярной массы полимера и пластифицирующим влиянием низкомолекулярных продуктов разложения, ухудшаются физико-механические свойства покрытий (особенно заметно убывает относительное удлинение), а в ряде случаев и их декоративность.

Меры предупреждения брака, обусловленного особенностями термомеханического поведения и низкой термостойкостью полимеров. Улучшение условий переработки полимеров, имеющих узкий интервал между  $T_r$  и  $T_{up}$  может быть достигнуто двумя путями: введением пластификаторов и модифицирующих добавок (снижение  $T_r$ ) или стабилизаторов (повышение  $T_{up}$ ). Указанные добавки можно вводить как в процессе получения полимера, так и при составлении композиции.

Для уменьшения времени пластикации материалов, требующих высоких температур переработки, рекомендуется сырье предварительно подогреть до температуры, близкой к  $T_{пл}$  ( $T_r$ ). Если, несмотря на предварительный подогрев, мощность нагревательных элементов оказывается недостаточной для поддержания заданного температурного режима, то температуру расплава можно увеличить, накрыв поверхность пластикационного цилиндра асбестовым одеялом и тем самым уменьшив теплотери.

В процессе литья под давлением полимеров, обладающих резким переходом в вязкотекучее состояние, температуру формы требуется поддерживать на достаточно высоком уровне, чтобы избежать преждевременного застывания полимера в литниковой системе или полости формы.

При литьевом формировании материалов с низкой теплостойкостью необходимо предельно уменьшить порцию материала,



находящуюся в передней части цилиндра между циклами. Весьма целесообразно для литья под давлением подобных материалов использовать машины, оснащенные дополнительным реле времени, которое определяет время начала пластикации. Это позволяет заканчивать процесс пластикации непосредственно перед впрыском.

При экструзии и литье под давлением таких материалов рекомендуется использовать охлаждаемые червяки с малой степенью сжатия (1,5-1,8) и с одной или двумя зонами (загрузки и уплотнения или только уплотнения). Наконечник червяка должен иметь гладкую коническую форму, соответствующую конфигурации внутренней полости передней части цилиндра. Во внутренних полостях экструзионных головок и литьевых сопел не должны образовываться зоны застоя и резких переходов. Температуру расплава на выходе из пластикационного цилиндра целесообразно контролировать термопарой.

Покрытия из полимеров с низкой термостойкостью рекомендуется формировать в инертной среде или под вакуумом. Если такой возможности нет, то покрытия следует изготавливать при минимально допустимых температурах, новизирая на увеличение продолжительности процесса.

## ЧАСТЬ 3

### 3.1. Методы идентификации полимеров

Изделия из пластмасс производятся из различных материалов, используя разнообразные технологии. Практически невозможно идентифицировать материал на основе визуальной оценки или данных простых механических испытаний. При этом существует множество причин, которые побуждают идентифицировать полимер. Одна из наиболее часто встречающихся - это желание установить, из какого материала сделано конкурирующее изделие. Кроме того, дефектные изделия, возвращаемые изготовителю, часто требуют надежного определения их происхождения. Иногда бывает необходимо проверить, действительно ли заявленный материал был использован. Производитель материалов из вторичного сырья также испытывает необходимость определить, какой материал он получает из различных источников. Довольно часто к переработчику попадают большие количества сырья с утерянной идентификационной маркой, или же на складе хранится материал без надлежащей этикетки. Во всех этих случаях даже начальные знания о методике идентификации полимеров помогут сэкономить время и деньги.

Иногда и у потребителя готовых изделий может возникнуть желание проверить, отвечает ли использованный материал заявленному типу полимера, и в этом случае можно провести простейшую идентификацию материала. Создание новых материалов также требует развития методов идентификации.

Существуют два подхода к идентификации полимерных материалов. Первый из них достаточно прост, выполняется быстро и недорого. Он требует очень простого инструментария и совсем небольшого объема знаний о полимерах. Второй метод основан на выполнении систематического химического и термического анализа. В этом случае используется сложная экспериментальная техника; этот подход требует больших затрат време-

ни и денег, а интерпретация получаемых результатов доступна только профессионалу, хорошо знакомому с химией полимеров.

Полимерные материалы часто представляют собой сополимеры, смеси, а их свойства модифицируются использованием различных добавок или смешением с такими компонентами, как огнезащитные добавки, пенообразователи, лубриканты и стабилизаторы. В этих случаях простейшие методы идентификации не дадут удовлетворительных результатов. Единственный путь к получению правильных результатов состоит в использовании сложных химических и термических методов анализа.

Первый из указанных подходов основан на использовании последовательного исключения возможных вариантов с помощью простейших испытаний. Существуют несколько основных указаний, которыми следует руководствоваться для того, чтобы упростить идентификацию полимера.

Прежде всего, следует установить, является ли испытуемый полимер термопластом или относится к классу термореактивных смол. Это разделение на основные типы полимеров достаточно просто осуществить, приложив к образцу нагретый паяльник или горячую палочку при температуре порядка 500 °F. Если при этом материал размягчится, то это термопласт. Если нет, то реактопласт (термореактивная смола).

Следующий шаг – это испытание на горение. Для поджигания образцов желательнее использовать бунзеновскую горелку, дающую бесцветное пламя. Вместо нее можно использовать просто зажигалку. Однако следует разделять запах от горящего газа в горелке и запах, образующийся при горении полимера. Прежде чем начинать испытания на горение рекомендуется приготовить следующий вопросник, на который надо будет отвечать по результатам испытаний.

*Горит ли материал? Каков цвет пламени? Как пахнет горящий материал? Образуются ли капли при горении материала? Тип и цвет образующегося дыма? Образуется ли копоть в процессе горения? Является ли материал самозатухающим или продолжает гореть после удаления источника пламени? Происходит ли горение быстро или медленно?*

Для того чтобы идентифицировать материал, сравните ваши наблюдения с оценками, приведенными в Системе идентификации полимеров. Надежность полученных результатов может быть существенно улучшена, если провести параллельные испытания известного материала. При осуществлении процедуры идентификации полимеров не следует забывать о соблюдении правил техники безопасности. Капли, падающие с горящего образца, могут быть очень горячими и легко прилипнуть к любой поверхности. После того как образец потухнет, очень осторожно удалите дым. Некоторые пластмассы, например полиацетали, при горении образуют токсичный формальдегид, который, попадая в дыхательные пути, вызывает ощущение жжения.

Результаты описанных выше простых тестов на идентификацию полимера должны быть в дальнейшем подтверждены следующими испытаниями:

- определением точки плавления (см. раздел 9.);
- оценкой растворимости;
- испытанием медной проволокой;
- измерением удельного веса.

*Определение растворимости.*

Отношение полимера к тому или иному растворителю часто указывает на тип материала. Данные по растворимости, которые можно найти в литературе, имеют слишком общий характер, и, следовательно, их довольно трудно применить в конкретных условиях. Частичная растворимость некоторых полимеров в различных растворителях, а также высокая концентрация различных добавок, таких как пластификаторы, также затрудняют идентификацию полимера по его растворимости. Тем не менее тест на растворимость может оказаться очень полезным для установления разницы между различными производными одного и того же базового полимера.

Например, этим методом можно отличить ацетат целлюлозы от ацетатбутирата целлюлозы, поскольку ацетат полностью растворим в фурфуроловом спирте, а бутират растворим лишь частично. Аналогичным образом можно идентифицировать различные типы полиамидов и полистиролов.

Тест на растворимость наиболее удобно проводить, поместив маленькое количество полимера в трубочку. Затем в эту трубочку добавляется растворитель и трубочка встряхивается. Для полного растворения иногда требуется довольно значительное время.

*Испытания медной проволокой.*

Наличие хлора в полимере, как, например, в поливинилхлориде, может быть легко установлено с помощью медной проволоки. Кончик проволоки нагревается в пламени до красного цвета. Проводя нагретой проволокой по поверхности образца, можно захватить небольшое количество полимера. Далее кончик проволоки с полимером вновь помещается в пламя. Если при этом пламя окрасится в зеленый цвет, то это свидетельствует о присутствии атомов хлора в материале. Аналогичным образом доказывается наличие атомов фтора во фторированных углеводородах.

### **3.2. Современные методы идентификации**

Как было сказано ранее, полная и надежная идентификация полимерного материала – это сложная и комплексная задача, требующая длительного времени и основанная на глубоком понимании аналитической химии, опыте и использовании современного оборудования. Полимерные материалы часто представляют собой сополимеры, смеси и содержат различные добавки. Модификация материала изменяет его фундаментальные характеристики, используемые для идентификации, такие как цвет дыма и запах, что делает неприменимыми простые методы идентификации. Более того, часто доступны очень малые количества материала, так что идентификация полимера становится возможной только на основе использования современных методов, описанных ниже в настоящей главе. Всего несколько миллиграммов вещества нужно для того, чтобы выполнить исследование методами спектроскопии, термического анализа, микроскопии или хроматографии.

Для идентификации полимеров и добавок, содержащихся в композициях на их основе, используют следующие современные аналитические методы:

- Фурье-инфракрасную и инфракрасную спектроскопию в ближней области спектра (Ф-ИКС, Б-ИКС);
- термогравиметрический анализ (ТГФ);
- дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК);
- термомеханический анализ (ТМА);
- ядерную магнитно-резонансную спектроскопию (ЯМР);
- хроматографию;
- масс-спектроскопию;
- рентгеноструктурный анализ;
- микроскопию.

Список современных методов, используемых для идентификации полимеров и содержащихся в них добавок, приведен в таблице 2.

*Таблица 2*

**Список современных методов, используемых для идентификации полимеров и содержащихся в них добавок**

<b>Метод</b>	<b>Области применения</b>
Жидкостная хроматография	Распределение макромолекул по размерам
Гель-проникающая хроматография	Исследования смесей, фосфоритов, пластификаторов, лубрикантов
Газовая хроматография	Остаточные мономеры Неполимерные компоненты Пластификаторы
Инфракрасная спектроскопия	Тип полимера Природы добавок
Термический анализ	Наполнители Лубриканты Молекулярный вес полимера
Рентгеноструктурный анализ	Наполнители Огнезащитные добавки Стабилизаторы
Ядерный магнитный резонанс	Полиэфиры Кремнийорганические соединения Фенольные смолы
Химический анализ	Лубриканты Огнезащитные добавки Катализаторы

### ***3.2.1. Фурье-инфракрасная спектроскопия***

Анализ, основанный на использовании Фурье-преобразования инфракрасного спектра, в настоящее время является одним из наиболее широко применяемых как практиками, так и учеными, методов идентификации полимеров. Испытания состоят в том, что поток инфракрасного излучения направляется на образец, где он частично поглощается, а частично проходит через материал. Получающийся инфракрасный спектр является таким же индивидуальным отражением полимера как отпечатки пальцев. Результаты анализа отображаются в графической форме на дисплее. Поскольку никакие две индивидуальные структуры не дают совершенно идентичные спектры, полученный спектр сравнивается с известными эталонами для ранее исследованных материалов, что позволяет однозначно идентифицировать анализируемый полимер.

Быстрая инфракрасная спектроскопия в ближней области спектра стала особенно популярной за последнее время. Образец подвергается облучению в ближней инфракрасной области, лежащей в диапазоне длин волн от 800 до 200 нм. Макромолекулы поглощают радиацию различным образом, что в итоге дает уникальный спектр, позволяющий идентифицировать исследуемый полимер. Технология измерения спектра в ближней инфракрасной области представляет собой недорогой высокоскоростной метод, который стал альтернативной методу Фурье-инфракрасной спектроскопии.

### ***3.2.2. Термогравиметрический анализ***

Метод термогравиметрического анализа состоит в измерении потерь веса образцом по мере его непрерывного нагревания. Используемая для реализации этого метода техника довольно проста. Типичная аппаратура состоит из аналитических весов, программируемой электрически нагреваемой печи и записывающего устройства. Этот метод очень полезен для исследования полимеров с различными добавками и наполнителями, содержание которых определяется по весу. Так, например, содержание стеклянных волокон и минеральных наполнителей в по-

лимере может быть определено путем полного сжигания полимера в инертной атмосфере. Несгоревший остаток содержит только стекло и инертные наполнители.

Метод термогравиметрического анализа также используется для идентификации ингредиентов в смесях, которые различаются по относительной стабильности индивидуальных компонент.

### ***3.2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия***

Согласно методу дифференциальной сканирующей калориметрии измеряется количество энергии, поглощенной образцом или выделившейся из образца при непрерывном повышении или понижении температуры или при выдержке материала при постоянной температуре. Этот метод является одним из наиболее эффективных способов исследования плавления, включая определение области стеклования, значения температур плавления и кристаллизации, а также температуры термической деструкции. Этот метод также дает полезную информацию, позволяющую определить степень кристалличности полимера и кинетику кристаллизации. Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии также позволяет судить о наличии или отсутствии антиоксиданта в полимере, поскольку это влияет на окислительную стабильность материала. Метод также может использоваться для определения относительного содержания компонент в смесях, блок- и статистических сополимерах, которое сказывается на характеристиках полимера в области плавления.

Использование техники дифференциального термического анализа также дает количественную информацию о содержании в композиции самых различных добавок, таких как сказок, способствующих отделению изделия от формы. Антистатиков, поглотителей ультрафиолетового излучения, модификаторов ударной прочности материала. Рассмотрение типичных термограмм позволяет судить о поведении материала во всем температурном диапазоне от температуры стеклования до области деструкции, а также об изменениях, происходящих между этими двумя крайними точками.



### ***3.2.4. Термомеханический анализ***

Термомеханический анализ предназначен для определения температурной зависимости расширения или сжатия материала, а также для измерений температурных зависимостей модуля упругости и вязкости полимеров. Этот метод позволяет найти точку размягчения и охарактеризовать вязкоупругие свойства материала во всем температурном диапазоне.

Реализация метода термомеханического анализа очень проста: он осуществляется путем приложения постоянной нагрузки и измерения изменений размеров образца в вертикальном направлении, причем эксперимент может проводиться как в отсутствии внешней нагрузки, так и при приложении силы. Метод термомеханического анализа очень полезен для характеристики полимеров: он позволяет достаточно точно определить такие физические свойства материала, как точку плавления, температуру стеклования, плотность поперечных сшивок, степень кристалличности и коэффициент термического расширения.

### ***3.2.5. Ядерный магнитный резонанс***

Метод ядерно-магнитной спектроскопии является мощным аналитическим способом идентификации органических молекул и определения их структуры. Ядра некоторых атомов в молекуле могут находиться в различных положениях в отношении ориентации их спина. Если на такое ядро наложить магнитное поле, то различие в спинах приводит к расщеплению энергетических уровней. Далее на молекулу дополнительно воздействуют слабым осциллирующим магнитным полем. При некоторых конкретных и точно определенных частотах наступает резонанс колебаний и этот эффект регистрируется и усиливается.

Метод ядерного магнитного резонанса дает полную характеристику структуры химического соединения, а также надежную идентификацию ингредиентов в смесях. Этот метод позволяет определить структуру функциональных групп, которая не может быть установлена другими аналитическими методами.

При исследовании полимеров атомы  $C^{13}$  наиболее часто используются для идентификации материала. Определение низкомолекулярных соединений, таких как пластификаторы, стабилизаторы, лубриканты, очень легко и непосредственно устанавливаются по их ЯМР-спектрам.

### ***3.2.6. Хроматография***

Хроматография представляет собой аналитический метод, основанный на разделении компонент смеси, которые проходят с различными скоростями через колонку, заполненную одной и той же разделяющей средой. Фиксированный материал, через который проходит смесь, называется стационарной фазой и обычно представляет собой твердое тело или гель. Движущаяся среда (обычно это жидкость, а иногда газ) называется подвижной фазой. Смесь растворяется в растворителе, называемом элюентом, и продавливается через колонку или набор колонок. Разделение компонент происходит из-за различий сил межмолекулярных взаимодействий между молекулами стационарной фазы, различных разделяемых компонент подвижной фазы и элюента. В результате отдельные компоненты смеси идентифицируются, а в отдельных случаях могут определяться количественно.

Как жидкостная, так и газовая хроматография используются для идентификации веществ. Однако в промышленности полимерных материалов наибольшее распространение получила гель-проникающая хроматография.

### ***3.2.7. Масс-спектропия***

Масс-спектропия представляется очень полезным инструментом для получения детальной информации о строении полимера, причем в этом методе используются очень маленькие количества вещества. Молекулярный вес полимера и атомная структура соединений могут быть определены с использованием спектрального анализа. В сочетании с газовой хроматографией масс-спектропия, называемая в этом случае хромато-масс-

спектроскопией, предоставляет даже большие возможности идентификации, чем собственно масс-спектроскопия.

Процедура анализа состоит в том, что исследуемое вещество нагревается и помещается в вакуумную камеру. На пары воздействует электронный пучок, который ионизирует либо молекулу в целом, либо ее фрагменты. Образовавшиеся ионы ускоряются в электрическом поле, а при прохождении через магнитное поле линии их движения искривляются, так что направление движения зависит от скорости и отношения массы к заряду. Это в итоге приводит к разделению по массе (электромагнитное разделение). Благодаря тому что кинетическая энергия более крупных ионов больше, они движутся по более длинной дуге по сравнению с легкими ионами, и это служит основной для идентификации вещества. По выходе из магнитного поля ионы собираются в ловушки. **Рентгеновский анализ**

Рентгеноструктурный анализ используется, прежде всего, для качественной и количественной идентификации добавок, которые присутствуют в большинстве полимерных композиций, определения присутствия загрязнений, а также оценки следовых количеств различных элементов в полимерах и мономерях.

Для осуществления рентгеновского анализа используют инструменты двух типов – спектроскопию излучения по длине волн и по их энергии.

### ***3.2.8. Микроскопия***

Оптическая микроскопия предоставляет выдающие возможности получения информации о поверхностной морфологии образцов, включая идентификацию загрязнений и анализа структуры смесей и сплавов. Эта техника исключительно полезна для исследования структуры тонких пленок.

Методы оптической микроскопии включают в себя два класса исследований – сканирующая электронная микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия. В последнем случае достигается большая разрешающая способность. Изображение может получаться с увеличением более 100 000 по сравнению с оригиналом.

Использование сканирующей электронной микроскопии основано на том, что хорошо сфокусированный луч перемещается по поверхности, а изображение с высокой степенью разрешения создается вследствие рассеяния вторичных электронов от исследуемой поверхности образца. При просвечивающей электронной микроскопии изображение получается при прохождении электронов через специально приготовленный образец.

В современных случаях могут также использоваться наиболее современные варианты микроскопии, в частности атомно-силовая микроскопия.

### **3.3. Определение вида пластмассы по образцу**

Под идентификацией понимаются действия, позволяющие с достаточной степенью вероятности определить вид полимерного материала. Для идентификации используют упрощенный и аппаратный методы.

#### **Основные упрощенные методы идентификации пластмасс:**

- Определяется поведение при нагреве. Устанавливается, является ли оцениваемый образец пластмассы термопластом или относится к термореактивным материалам. Это разделение на основные типы полимеров достаточно просто осуществить, приложив к образцу нагретый паяльник или горячую палочку. Если при этом материал размягчится, то это – термопласт. Если нет, то – реактопласт (термореактивная смола).
- Оценивается плотность испытываемого образца пластмассы по принципу «плавает» (плотность меньше  $1 \text{ г/см}^3$ ) или «утонет» (больше  $1 \text{ г/см}^3$ ).
- Определяется твердость, пластичность материала при изгибе.

Испытание на горение – анализируется поведение образца пластмассы, а открытым источником огня, а так же продукты сопутствующего процесса окисления (характер горения, выделяемый запах, звук). В таблице 3 приведены физические характеристики некоторых полимеров. А также, в таблице 4 приведены основные аппаратные методы идентификации пластмасс.

Таблица 3

Физические характеристики некоторых полимеров

Полимер	Поведение при нагреве	Плотн., г/см <sup>3</sup>	Твердость, пластичность	Цвет пламени	Запах при горении	Темп горения	Характер горения
ПВД ПНД	Размягчается, плавится, образует капли	0,95 - 0,97	Твердый, пластичный материал	Голубой с желтой верхушкой	Горящего парафина (потушенной свечи)	Легко воспламеняется, быстро горит	Горит почти без копоти и после удаления из пламени
ПП	Плавится и течет, становится прозрачным, а при остывании мутнеет	0,90 - 0,92	Твердый, эластичный	Голубой с желтой верхушкой	Резкий, напоминающий дизельное топливо	Легко воспламеняется, медленно горит	Горит почти без сажи, без копоти и после удаления из пламени, образует капли и нити
ПС, УПС	Размягчается, плавится, вытягивается в нити	1,04 - 1,05	Твердый, хрупкий	Оранжевый, желтый	Сладковатый, цветочный, светильного газа	Легко воспламеняется, вспыхивает при поджигании, быстро горит	Горит и вне горилки, образует много сажи, коптит с дымом
САН	Размягчается, плавится, вытягивается в нити	1,07 - 1,08	Твердый	Оранжево-желтый	Сладковатый запах стирола	Легко воспламеняется, быстро горит	Горит и после удаления из пламени, образует много копоти
АБС-пластик	Плавится	1,04 - 1,05	Твердый, пластичный материал	Голубой с желтыми краями, оранжево-желтый	Резкий, горячей резины и стирола	Легко воспламеняется, быстро горит	Горит легко и вне пламени с образованием копоти, хлопья копоти взмывают вверх

ПВХ	Трудногорюч, при вынесении из пламени	0,45 - 0,60	Эластичный	Зеленоватое, желтое, кроме зеленого	Резкий (хлороводорода)	Воспламеняется с трудом, медленно горит	Вне горелки самопроизвольно загорается, образует белый дым
Пентапласт	Плавится	00,94 - 0,96	Пластичный	Зеленое с голубой верхушкой	Очень резкий (хлороводорода)	Легко воспламеняется, медленно горит	Горит, образует белый дым, самозатухает
ПММА	Размягчается, плавится	1,19	Твердый, непластичный материал	Синее с белой верхушкой	Сильный цветочно-плодовый	Легко воспламеняется, быстро горит	Горит легко и вне горелки, немного коптит
ПФА	Размягчается	1,41 - 1,43	Твердый	Синева, голубое	Резкий, формальдегида	Воспламеняется с трудом, медленно горит	Горит без дыма, загорает вне горелки
ПК	Размягчается, плавится	1,21	Твердый, эластичный	Оранжевое или желтое, беспокойное	Запах фенола	Воспламеняется с трудом, медленно горит	Горит с образованием черного дыма, постепенно загорает с образованием пузырей
ПА	Размягчается, плавится	1,18	Твердый	Голубое с желтой каймой	Горелой шерсти, жезлового рога	Воспламеняется с трудом, медленно горит	При горении может вспениваться, течет белым, выделяется белый дым без сажи
ПУ	Размягчается, плавится	0,99	Твердый, пластичный	Синева, с желтыми краями, свешивающаяся	Острый	Легко воспламеняется, весьма ядовит, опасен для здоровья, быстро горит	При горении выделяется черный слабый дым, течет по каплям

Таблица 4

**Основные аппаратурные методы идентификации пластмасс**

Метод	Содержание	Применение
1	2	3
Фурье-инфракрасная спектроскопия	Получаемая прибором интерферограмма преобразуется в ИК-спектр через уравнение Фурье по косинусам.	Полимеры
Жидкостная хроматография	Принцип метода состоит в разделении компонентов смеси, основанный на различии в равновесном распределении их между двумя не смешивающимися фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна.	Распределение макромолекул по размерам
Гель-фильтрация или эксклюзионная хроматография (ситовая, гель-проникающая, гель-фильтрационная хроматография)	В ходе исследования молекулы веществ разделяются по размеру за счёт их разной способности проникать в поры стационарной фазы.	Исследования смесей, фосфоритов, пластификаторов, лубрикантов
Газовая хроматография	Этот метод можно использовать для анализа газообразных, жидких и твёрдых веществ с молекулярной массой меньше 400, которые должны удовлетворять определённым требованиям, главные из которых – летучесть, термостабильность, инертность, лёгкость получения. Этим требованиям в полной мере удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому газовую хроматографию широко используют как серийный метод анализа органических соединений.	Остаточные мономеры, не полимерные компоненты, пластификаторы
Дериватография (термогравиметрия)	Измерение потерь массы образцов пластмасс в зависимости от величины и (или) скорости изменения температуры. Температуры отверждения, плавления, деструкции. Содержание твердых неорганических наполнителей	Используется для идентификации ингредиентов в смесях, которые различаются по относительной стабильности индивидуальных компонент.

1	2	3
Термосканирование	Предназначен для определения температуры и оценки фазовых переходов и других процессов, связанных с поглощением или выделением тепла	Полимеры
Дифференциальная сканирующая калориметрия	Согласно методу измеряется количество энергии, поглощенной образцом или выделившейся из образца при непрерывном повышении или понижении температуры или при выдержке материала при постоянной температуре./td>	Полимеры
Рентгеноструктурный анализ	Для качественной и количественной идентификации добавок, которые присутствуют в большинстве полимерных композиций, определения присутствия загрязнений, а также оценки следовых количеств различных элементов в полимерах и мономерах. Для осуществления рентгеновского анализа используют инструменты двух типов – спектроскопию излучения по длине волн и по их энергии.	Наполнители Огнезащитные добавки. Стабилизаторы
Термомеханический анализ	Предназначен для определения температурной зависимости расширения или сжатия материала, а также для измерений температурных зависимостей модуля упругости и вязкости полимеров. Этот метод позволяет найти точку размягчения и охарактеризовать вязкоупругие свойства материала во всем температурном диапазоне.	Наполнители Лубриканты Молекулярный вес полимера
Ядерный магнитный резонанс	Идентификации органических молекул и определения их структуры. Ядра некоторых атомов в молекуле могут находиться в различных положениях в отношении ориентации их спина. Если на такое ядро наложить магнитное поле, то различие в спинах приводит к расщеплению энергетических уровней. Далее на молекулу дополнительно воздействуют слабым осциллирующим магнитным полем. При некоторых конкретных и точно определенных частотах наступает резонанс колебаний и этот эффект регистрируется и усиливается	Полиэфиры Кремнийорганические соединения. Фенольные смолы



1	2	3
Хроматография	Представляет собой аналитический метод, основанный на разделении компонентов смеси, которые проходят с различными скоростями через колонку, заполненную одной и той же разделяющей средой.	Остаточные мономеры. Не полимерные компоненты. Пластификаторы
Масс-спектро-копия	Для получения детальной информации о строении полимера. Процедура анализа состоит в том, что исследуемое вещество нагревается и помещается в вакуумную камеру. На пары воздействует электронный пучок, который ионизирует либо молекулу в целом, либо ее фрагменты. Образовавшиеся ионы ускоряются в электрическом поле, а при прохождении через магнитное поле линии их движения искривляются, так что направление движения зависит от скорости и отношения массы к заряду. Это в итоге приводит к разделению по массе (электромагнитное разделение). Благодаря тому что кинетическая энергия более крупных ионов больше, они движутся по более длинной дуге по сравнению с легкими ионами, и это служит основой для идентификации вещества. По выходе из магнитного поля ионы собираются в ловушки.	Полимеры
Микроскопия - оптическая, электронная, сканирующая, атомно-силовая	Метод используется для получения информации о поверхностной морфологии образцов, включая идентификацию загрязнений и анализа структуры смесей и сплавов. Метод оптической микроскопии включает в себя два класса исследований - сканирующая электронная микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия.	Для исследования структуры тонких пленок.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Лабораторная работа №1

#### Определение полимеров по физическим свойствам и органолептическим методом

**Цель работы:** органолептическим методом определить природу и физические свойства полимерных материалов.

При исследовании пластмассов сравниваются следующие характеристики для определения внешней и внутренней морфологии объекта: цвет объекта, прозрачность, толщина, однородность материала, одно- или многослойность наполнителей, а также рельефные следы прибора, обрабатывающие смеси и другие механические воздействия, технологические дефекты, а также механические свойства – прочность, гибкость, хрупкость, эластичность и другие свойства. В основном у многих полимерных материалов поверхностные и внутренние структуры очень хорошо отличаются друг от друга, и поэтому можно использовать их для ориентировочной диагностики.

**Исследуемые образцы:** одноразовый стакан, тарелка, бутылка «Tassay», канализационные трубы фирмы «Donau», из пленок: пленка для упаковки пищи, одноразовый пакет, целлофан для обертывания цветов обертка из-под мороженого «Food Master».

#### Методика выполнения

Сначала проведите предварительный эксперимент над пластмассой и пакетом. Перед тем, как исследовать, определяем цвет и блеск, характеристику поверхности, прозрачность, твердость или гибкость и звук при складывании. При предварительном исследовании определяется однородность и слойность (не полимеры) составляющих полимеров. Если образец многослойный (обертка из-под мороженого «Ice Master») или составляющие компоненты неоднородны, тогда с целью идентификации свойств делят составляющие компоненты, затем каждый из них идентифицируют. По внешней и внутренней морфологии, а также по механическим свойствам образца делается предположение об основной природе полимера. Результаты предварительных исследований пластмассов запишите в таблицу.

### Предварительный анализ пластмасс.

Название полимера	Цвет и блеск	Описание верхнего слоя	Прозрачность	Прочность или гибкость	Звуки при складывании
Одноразовый пакет					
Целлофан для обертки еды					
1. Целлофан для обертки цветка					
2. Целлофан для обертки цветка					
Обертка из-под мороженого «Ice Master»					
Одноразовый стакан					
Одноразовое блюдо					
Бутылка из-под «Tassay»					
Канализационная труба фирмы «Donau»					

#### Задание:

1. Что из себя представляет органолептический метод?
2. На чем основана гибкость макромолекулы?
3. Сделайте вывод о составе полимерного материала (из какого полимера сделан материал).

### Лабораторная работа №2

#### Определение природы полимера термическим методом

**Цель работы:** определение природы полимерных материалов термическим методом.

**Материалы:** спиртовка.

**Исследуемые образцы:** одноразовый стакан, тарелка, бутылка «Tassay», канализационные трубы фирмы «Donau», из пленок: пленка для упаковки пищи, одноразовый пакет, целлофан для обертывания цветов, обертка из-под мороженого «Food Master».

**Реактивы:** 3 % и 40%-ные растворы гидроксида натрия, 2 н. раствор соляной кислоты, 10%-ный раствор аммиака, 5%-ный раствор хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), водный раствор нитрата кобальта, ализарин –1, 2 диоксиантрахинон.

**Методика выполнения**

Сжигая образец полимера, держа 5-10 с на огне, можно увидеть следующие свойства полимеров:

- способность горения (легко или трудно горит);
- описание горения (горит только в пламени, в пламени и вне пламени);
- цвет пламени (осветляющее пламя, зеленый, голубой, возгорает разбрызгивая и т.д.);
- запах при возгорании (резкий запах, фенольный, запах сгоревшей бумаги и перья, уксусной кислоты, стирола, сладкого эфира).

Каждый полимер горит по-разному и дает специфические запах и цвет. Эти свойства приведены в таблице 1.

При горении полиолефинов выделяемый запах напоминает запах парафина. У них элементные структуры одинаковые, отличаются только по объему молекулярной цепи. Их сложно отличить термическим (по органолептическим и физическим свойствам) методом. Поэтому используем метод горения, при горении полипропилена чувствуется резкий запах резины. С помощью химической реакции определяем, из каких полимеров состоят обертывающие вещества.

*Таблица 1*

**Горючие свойства полимеров**

Полимер	Продолжительность горения	Запах
ЦА	Продолжительный	Уксусной кислоты
Целлюлоза ацетобутирата	Продолжительный	Уксусной кислоты и подгоревшего масла
ПА	Непродолжительный	Сгоревших перьев
ПЭ	Продолжительный	Запах сгоревшего парафина

ПП	Продолжительный	Запах сгоревшей резины
ПЭТФ	Продолжительный	Сладкий-сложный эфир
ПС	Продолжительный	Сладкого стирола
ПВХ	Непродолжительный	Кислоты
ПВДХ	Непродолжительный	Кислоты
Каучук	Непродолжительный	Кислоты
ПК	Непродолжительный	Кислоты

Результаты термических исследований пластмасс запишите в таблицу 2.

Таблица 2

### Описание пластмасс в пламени

Название полимера	Способность к горению	Продолжительность горения	Запах	Температура плавления	Возможные полимеры
Одноразовый пакет					
Целлофан для обертки еды					
1. Целлофан для обертки цветка					
2. Целлофан для обертки цветка					
Обертка из-под мороженого «Ice Master»					
Одноразовый стакан					
Одноразовое блюдо					
Бутылка из-под «Tassay»					
Канализационная труба фирмы «Donau»					

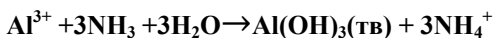
Так как обертка из-под мороженого «Ice Master» состоит из двух слоев, анализируется каждый слой по отдельности. Внутренний слой – из блестящей полимерной пленки, а внешний полимерный слой отличается схожестью с ПЭТФ.

Чтобы доказать, что внутренний блестящий слой алюминиевый, нужно провести аналитический анализ. Внутренний блестящий слой из-под обертки мороженого и блестящий пакет для обертки цветов растворить в 3% растворе гидроксида натрия для анализа. Если блеск пленки растворится в 3% растворе гидроксида натрия, то это будет доказательством того, что обертка опылена алюминием.

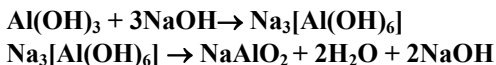
Аналитический анализ алюминия:

Учитывая, что в 3% растворе гидроксида натрия, в котором растворена пленка, алюминий находится в виде иона. С целью получить хлорид алюминия в раствор добавляют 2н соляную кислоту.

**1 опыт.** В полученный раствор добавляют раствор аммиака (10%), в нейтральной среде образуется белый осадок:



$\text{Al}(\text{OH})_3$  – имеет амфотерные свойства. В щелочной (40%) среде растворяется, образуя комплексные соли, которые распадаются до образования соединений от алюмината до солей кислоты алюминия  $\text{HAlO}_2$ .



При нагревании в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  алюминий гидролизует, образуя белый осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



**2 опыт.** При нагревании соли алюминия в присутствии нитрата кобальта образуется синий алюминат кобальта, называющийся «синий тенар»:



В реакции используется разбавленная соль кобальта.

**3 опыт.** Ализарин-1,2 диоксиантрахинон с гидроксидом алюминия образует комплекс ализаринат алюминия (лак алюминий) розового цвета.

Чтобы определить ионы алюминия, можно использовать реакции с  $\beta$ -оксихинолином ( $\text{AlOX}_3$  светло-зеленая смесь), гидрофосфатом ( $\text{AlPO}_4$ , белый осадок).

**Задание:**

1. Как можно определить природу полимерного материала?
2. Почему используют алюминий для внутреннего слоя?
3. Какие выводы можно сделать на основе полученных температурных данных?

### Лабораторная работа №3

#### Запись инфракрасных спектров твердых тел

**Цель работы:** ознакомление с записью инфракрасных спектров твердых тел в виде таблеток.

**Инструменты:** спектрометр «Mattson» с Фурье-образователем; раздвижная кювета.

**Реактивы:** порошок бромида калия (KBr).

Образцы полимеров: ПВС, ПАК, (ММ=450000)

Существует несколько методов исследования ИК-спектров твердых веществ. Самый распространенный метод – метод таблетирования. Метод сравнительно легок, надежен и негигроскопичен, используется для снятия спектров любых твердых веществ.

Для приготовления таблетки образец перемешают с порошком KBr, (в соотношении 1 мг исслед. образца к 100 мг KBr), сжимают при атмосфере  $10 \text{ т/см}^2$  и непрерывном воздухе высасывают при давлении  $10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$ . В результате получают прозрачные круглые диски.

**Методика выполнения:**

1. Включаем прибор, оставляем прогреваться 45-60 мин.
2. Укрепляем бланк для записи спектра на карете.
3. Поставляем таблетку на движущую карету.
4. Вставим подвижную кювету с таблеткой на место кюветы.
5. Для снятия спектра нажимаем кнопку “Scan”.

**Задание:**

1. Интерпретировать самые интенсивные полосы поглощения спектра.
2. Идентифицировать функциональные группы полимера.

## Лабораторная работа №4

### Экспертиза крахмала

Картофельный и пшеничный крахмалы заводской выработки выпускаются высшим, первым и вторым сортами, кукурузный и все остальные виды крахмала высшим и первым сортами.

Крахмал, поступающий в продажу, должен быть чистым, сухим, порошкообразным, со свойственным ему цветом, без постороннего запаха и вкуса и не должен быть фальсифицированным. Крахмал, не отвечающий указанным требованиям, в продажу не допускается.

Оценку качества крахмала проводят в основном по результатам органолептического анализа средней пробы, а при подозрении на недоброкачественность его исследуют лабораторными методами.

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения доброкачественности крахмала, научить правильно давать санитарную оценку.

**Исследуемые образцы:** образцы проб крахмала, образцы-эталоны.

**Приборы и материалы:** весы, микроскоп, сушильный шкаф, муфельная печь, разновесы, бюксы, химические стаканы, эксикаторы, предметные стекла, пробирки.

**Реактивы:** 5-10% соляная и серная кислоты.

**Методика выполнения:**

#### 1. Правила отбора проб

Пробы крахмала для исследования отбирают щупом или ложкой из разных его участков и слоев. При доставке крахмала для продажи в нескольких упаковках пробы берут из каждого места (мешка, ящика и т.п.). Вес среднего образца должен быть не менее 1 кг.

#### 2. Органолептическое исследование

При органолептическом исследовании крахмала определяют его цвет, запах и вкус.

**2.1. Определение цвета.** Для определения цвета крахмал просматривают при дневном свете. Доброкачественный крахмал имеет снежно-белый цвет, выраженный люстр, т.е. кристаллический блеск и характерное поскрипывание при растирании его между пальцами. Допускается и сероватый оттенок крахмала, выраженность которого зависит от сорта крахмала. Для определения сортовой принадлежности крахмала целесообразно сопоставлять его с образцами – эталонами установленных сортов.

**2.2. Определение запаха.** Для определения запаха берут горсть крахмала, согревают дыханием и определяют запах. Лучше опреде-



ляется запах крахмала после заливания его горячей водой. Для этого 1-2 чайные ложки крахмала помещают в стакан, заливают тройным количеством воды (45-50°C), перемешивают и спустя 1-2 минуты определяют запах, слив предварительно воду. Обнаружение какого-либо запаха в крахмале указывает на его недоброкачественность, так как доброкачественный крахмал запаха не имеет.

**2.3. Определение вкуса.** Вкус у крахмала определяют при разжевывании. Доброкачественный крахмал вкуса не имеет.

### **3. Лабораторное исследование**

При лабораторном исследовании крахмала определяют его влажность, чистоту и зольность, а также выясняют наличие фальсификации.

**3.1. Определение влажности.** При лабораторном определении влажности берут две навески крахмала, по 5 г каждая, и высушивают их при температуре 130°C в течение 40 мин. Температуру в сушильном шкафу перед внесением в него бюксы с навесками доводят до 140°C. Влажность крахмала определяют по формуле 1:

$$X = (a - b) \times 100/a, \quad (1)$$

где X – искомая влажность,

a – навеска до высушивания,

b – навеска после высушивания.

В настоящее время для определения влажности широко применяют ускоренные электрометрические способы, которые основаны на различной электропроводности крахмала в зависимости от его влажности. С этой целью используют электровлагомеры марок ВП – 4, ВЭ-ВМ и «Гигрорекорд».

Для картофельного крахмала допускается влажность не выше 20%, для прочих видов влажность не выше 13%.

**3.2. Определение вида крахмала.** Вид крахмала можно определить ориентировочно по температуре клейстеризации. Картофельный крахмал образует клейстер при температуре 55-66°C, пшеничный – при температуре 65-85°C, клейстер кукурузного крахмала быстро становится водянистым.

**3.3. Определение чистоты крахмала.** Чистоту крахмала определяют по количеству крапин в нем, т.е. включений частичек кожицы и клетчатки картофеля. Для определения количества крапин по ГОСТу подсчитывают их (без лупы) на площади 1 см<sup>2</sup> не менее чем в трех местах гладкой поверхности крахмала. Всего нужно исследовать не менее пяти поверх-

ностей для определения среднего количества крапин. Для подсчета крапин лучше пользоваться предметными стеклами, расчерченными на клетки площадью  $1 \text{ см}^2$ . Допустимое количество крапин на  $1 \text{ см}^2$  площади у различных видов и сортов крахмала не должно превышать приведенных ниже количеств (см. таблицу 1).

*Таблица 1*

**Допустимое количество крапин на площади  $1 \text{ см}^2$   
у различных видов и сортов крахмала**

Вид крахмала	Сорт крахмала		
	высший	первый	второй
Картофельный	3	8	Не нормируется
Пшеничный	3	8	15
Кукурузный	3	5	-

**3.4. Определение зольности.** Для определения зольности берут две параллельные навески крахмала 1,5-2,0 г и нагревают в муфельной печи до озоления, когда зола примет белый или слегка сероватый цвет, определяют зольность, сопоставляя все золы и навески. Зольность в пересчете на сухое вещество вычисляют по формуле 2:

$$X = a \times 100 \times 100 / v \times (100 - c), \quad (2)$$

где X – искомая зольность,

a – вес золы,

v – навеска муки,

c – влажность муки (в %).

Расхождения в показателях зольности в параллельных пробах не должны превышать 0,25%.

Зольность чистого крахмала не должна превышать 1,2%. Увеличение процента золы является показателем минерального загрязнения крахмала, которое возможно при недостаточном промывании сырья и самого крахмала.

**3.5. Определение фальсификации.** Фальсификация крахмала возможна или путем подмешивания к более ценному виду крахмала менее ценных его видов, или путем добавления к крахмалу муки, соды, мела

и т.п. Фальсифицированный крахмал различают соответствующими методами исследования.

Смешивание различных видов крахмала определяют по его зернам, форме, строению и размерам которые характерны для каждого вида крахмала (см. таблицу 2).

*Таблица 2*

**Форма, строение и размер зерен различных видов крахмала**

Вид крахмала	Форма и строение зерен	Размер зерен (мкм)
Картофельный	Яйцевидная, видна экцентрическая слоистость	70-100
Пшеничный	Чаще круглая, трещины не часты	30-46
Кукурузный	Неправильно округлая, видны трещины (птички)	20-35
Рисовый	Неправильные квадраты, ромбы, прямоугольники, заметная угловатость	3-10

Для определения формы, строения и размера зерен крахмала готовят его водную суспензию и исследуют в раздавленной капле под микроскопом при большом увеличении.

Фальсификацию крахмала мелом и содой определяют следующим способом. В пробирку помещают 1-2 г крахмала и добавляют 3-5 мл 5-10%-ной соляной или серной кислоты. При наличии в крахмале мела или соды выделяются пузырьки углекислого газа. Кроме того, крахмал с примесью мела пачкает руки при растирании его между ладонями.

**Задание:**

1. Как производят отбор проб крахмала для экспертизы?
2. Что учитывают при органолептическом исследовании крахмала?
3. Как проводят исследование крахмала на влажность, зольность, чистоту и каковы их показатели?
4. Определение фальсификации крахмала.
5. Как определяется вид крахмала?
6. Дать заключение на основании полученных результатов.

## Лабораторная работа №5

### ИК-спектральный анализ жидких полимеров

**Цель работы:** ознакомиться с методикой записи ИК-спектров жидких полимеров.

**Инструменты:** 1) спектрометр «Mattson» с Фурье-преобразователем; 2) кристаллы ZnSe.

**Реактивы:** 1) винилбутиловый эфир; 2) ацетон.

Жидкие вещества (винилбутиловый эфир) изучают в качестве жидкой пленки. Каплю исследуемой жидкости помещают между двумя солевыми пластинками, закрепляют металлической рамкой. Двухслойную солевую пластинку устанавливают под сравнительный луч. При исследовании низковязкостных жидкостей используют кюветы для жидких сред, они используются и для изучения растворов.

#### Методика выполнения:

1. Включить прибор в сеть 220В, прогреть 45-60 мин.
2. Извлечь патроны и осушители из кюветного отдела.
3. Расположить в каретку бланк для записи спектров.
4. Исследуемую жидкость капнуть в солевую ячейку, прикрепить держатель, расположить в кюветное отделение.
5. Нажать кнопку «Scan» для записи спектра.

#### Задание:

1. На основе таблицы данных дать интерпретацию наиболее интенсивным линиям спектров.
2. Идентифицировать функциональные группы полимера.
3. Объяснить качественную особенность изучаемых веществ.

## Лабораторная работа №6

### Качественный анализ полимеров на основе ИК-спектров

**Цель работы:** провести качественный анализ неизвестных твердых полимеров на основе ИК-спектра.

**Инструменты:** 1) спектрометр «Mattson» с Фурье-преобразователем; 2) подвижная кювета.

**Материалы:** неизвестные твердые полимерные соединения.

ИК-спектроскопия – один из методов для определения неизвестных твердых органических веществ и их строения. Этот метод дает информацию о наличии функциональных групп в молекуле. Совпадение ИК-спектров исследуемых и известных веществ доказывает, что вещества одинаковые.

**Методика выполнения**

Получить у преподавателя ИК-спектр неизвестного твердого полимера. Опираясь на табличные данные, определить структуру вещества, а также наличие и вид функциональных групп. Найти пики поглощения в ИК-спектре неизвестного твердого вещества.

**Задание:**

1. Дать полную характеристику ИК-спектра неизвестного твердого вещества.
2. Определить причины отклонения значений частот поглощения функциональных групп от табличных данных.
3. Написать возможную структурную формулу неизвестного твердого полимера.

**Лабораторная работа №7**

**Определение идентичности картофельного крахмала и определение его влажности**

**Цель работы:** идентифицировать картофельный крахмал и определить его влажность.

**Приборы:**

1. Весы аналитические;
2. Сушильный шкаф;

**Реактивы:**

1. Крахмал картофельный;
2. 0.05 М раствор йода
3. Раствор йода Р1
4. Крахмальный клейстер

**Материалы:**

Мерный цилиндр

50 мл

Ложки или шпатели	-
Мерные колбы	50 мл, 100 мл
Бюксы с крышкой	20-50 мл (6 шт.)
Воронка	45 мм
Лабораторный стакан	50 мл
Фильтровальная бумага	20-25 мкм, 12.5 мм
Вода	Дистиллированная
Часы	-
Х/Б перчатки	Пара

### ***Приготовление рабочих растворов***

#### **Приготовление 0,05 М раствора йода**

- Промыть наружную поверхность ампулы дистиллированной водой.
- Для перенесения содержимого ампулы в колбу вставить стеклянную воронку диаметром 9-10 см.
- Ампулу повернуть вертикально (дном вниз) и слегка ударить углублением об острие вставленного в воронку бойка с утолщением и, не изменяя положения ампулы, вторым бойком пробить верхнее (боковое) углубление ампулы.
- Освободить ампулу от содержимого полностью.
- Тщательно промыть изнутри дистиллированной водой в количестве шестикратного объема ампулы.
- Растворить содержимое ампулы йода в мерной колбе емкостью 1 л дистиллированной водой.
- Довести объем дистиллированной водой до метки.

**Примечание по хранению:** раствор хранить в течение трех месяцев, в темном месте при комнатной температуре.

#### **Приготовление раствора йода Р1**

- К 10 мл 0,05 М раствора йода прибавить 0,6 г калия йодида Р;
- Довести объем раствора водой Р до 100 мл.

**Примечание по хранению:** раствор применять свежеприготовленным.

#### **Приготовление крахмального клейстера:**

- 1 г субстанции суспендировать с 50 мл воды Р.
- Кипятить в течение 1 мин и охлаждать до образования однородного крахмального клейстера.

**Примечание по хранению:** раствор применять свежеприготовленным.

**Идентификация картофельного крахмала**

**Ход работы**

- К 1 мл полученного крахмального клейстера прибавить 0,05 мл раствора йода P1.

- **Ожидаемый результат:** появляется темно-синее окрашивание, исчезающее при нагревании.

**Оценка результатов**

Идентичность картофельного крахмала подтверждается, если фактические результаты наблюдений полностью соответствуют ожидаемым результатам.

**Определение влажности картофельного крахмала**

**Ход работы**

- На аналитических весах взвесить пустые пронумерованные бюксы с крышками, данные записать в журнал.

- Около 5,0 г картофельного крахмала поместить в бюкс.

- На аналитических весах взвесить бюкс с образцом.

- Поставить бюкс с образцом в сушильный шкаф при температуре 130°C на 1 час. **Примечание:** Отсчет времени идет после того, как температура в сушильном шкафу достигнет до 130°C;

- Вытащить бюксы (нужно использовать х/б перчатки) из сушильного шкафа и охладить до комнатной температуры.

**Примечание:** крышку бюкса надо закрыть, не вытаскивая из шкафа.

- На аналитических весах взвесить охлажденные бюксы и значение записать в журнал.

- Затем, поставить бюксы еще на 1 час и повторить предыдущие пункты.

- Взвешивание продолжают до достижения постоянной массы бюкса.

Значения записывают в таблицу 1.

Бюксы	Масса							
	m <sub>0</sub>	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	m <sub>3</sub>	m <sub>4</sub>	m <sub>5</sub>	m <sub>6</sub>	m <sub>7</sub>
1								
2								
3								
4								
5								
6								

$m_0$  – масса пустого бюкса;

$m_1$  – масса бюкса с образцом до сушки;

$m_2, m_3, \dots$  и т.д. – масса бюкса с образцом после сушки.

Влажность образца определяют по формуле:

$$X = (a - b) \times 100 / a,$$

где  $X$  – искомая влажность;

$a$  – навеска до высушивания, г;

$b$  – навеска после высушивания г.

### **Задание:**

1. Объяснить появление синей окраски при добавлении раствора йода к крахмальному клейстеру и ее исчезновение при нагревании.
2. Какими другими методами можно идентифицировать крахмал?
3. Характерна ли крахмалу реакция «серебряного зеркала»?

## **Лабораторная работа №8**

### **Запись ИК-спектров полимерных пленок (полипропилен, полиэтилен)**

**Цель работы:** ознакомиться с методикой записи ИК-спектров полимерных пленок и определить состав основных характеристических групп.

**Инструменты:** 1) спектрофотометр «Specord»; 2) раздвижная кювета; 3) липучка; 4) пипетка.

**Реактивы:** 1) полиэтиленовая пленка; 2) полипропиленовая пленка.

На сегодняшний день есть множество методов определения ИК-спектров веществ в трех агрегатных состояниях (газ, жидкость, твердое вещество). Характеристики колебательных движений атомов и групп, входящих в состав молекулы, дают возможность использовать их в целях структурно-группового анализа ИК-спектров. По ИК-спектрам при спектральном структурно-групповом анализе можно определить характеристические частоты групп атомов и молекул, а также изучить влияние соседних групп на характеристические свойства.

### **Методика выполнения:**

1. Включить прибор в сеть 220В, прогреть 45-60 мин.
2. Включить прибор кнопкой «Питание».



3. Извлечь патроны и осушители из кюветного отдела.
4. Расположить в каретку бумагу для записи спектров.
5. Положить в кювету исследуемую полиэтиленовую пленку.
6. Нажать кнопку «Пуск» для записи спектра.
7. Извлечь полиэтиленовую пленку из кюветного отделения.
8. Сменить бумагу в каретке.
9. Положить в кювету исследуемую полипропиленовую пленку.
10. Нажать кнопку «Пуск» для записи спектра.

**Задание:**

1. С помощью таблицы проанализировать интенсивные спектры.
2. Объяснить качественные различия исследуемых веществ.

**Лабораторная работа № 9**

**Определение объемных характеристик полимерных материалов**

**Цель работы:** изучить основные способы определения технологических свойств полимерных материалов, ознакомиться с применяемым оборудованием и приборами, экспериментально провести определение основных технологических свойств полимеров.

**Оборудование и приборы:** термощкаф, весы, секундомер, прибор для определения угла естественного откоса, капиллярный вискозиметр (ИИРТ), прибор для определения насыпной плотности.

**Определение сыпучести порошкообразных и гранулированных материалов**

Сыпучесть полимерных материалов обуславливается их гранулометрическим составом и влажностью. Ее можно определять тремя способами: по углу естественного откоса, по времени опорожнения стандартной воронки и по углу обрушения.

**Определение содержания влаги и летучих веществ**

В чистый, предварительно взвешенный бюкс помещают около 5 г испытуемого материала и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Открытый бюкс помещают в термостат и выдерживают в течение 30 минут при  $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ . После этого открытый бюкс переносят в эксикатор для охлаждения материала до комнатной температуры. Затем бюкс закрывают и вторично взвешивают вместе с материалом.

Относительное содержание влаги и летучих веществ (%) рассчитывают по формуле 1:

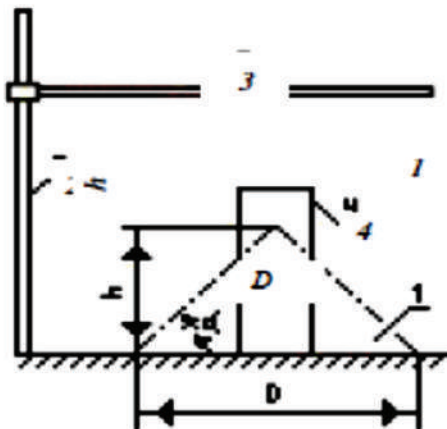
$$X = \frac{G_1 - G_2}{G_1 - G_2} \times 100, \quad (1)$$

где  $G_1$ ,  $G_2$  – масса бюкса с материалом до и после удаления летучих веществ соответственно, г;  $G$  – масса бюкса, г.

### Определение сыпучести по углу естественного откоса

Методика основана на измерении угла между горизонтальной плоскостью и образующей конуса, самопроизвольно создаваемого сыпучим материалом.

Для определения сыпучести используют приспособление, показанное на рис. 1. Оно состоит из основания 1 с нанесенными концентрическими окружностями диаметром 100-600 мм через каждые 10 мм, стойки 2 со шкалой для измерения высоты, подвижной планки 3, способной перемещаться в вертикальной и горизонтальной плоскостях. Полный цилиндр 4 (диаметром 100 мм и высотой 300 мм) устанавливают на основание 1, совмещая его с окружностью 100 мм. Насыпают в него 2 л полимерного материала и поднимают строго вертикально вверх с одинаковой скоростью во всех экспериментах. Рассыпаясь, материал приобретает форму, близкую к конической.



**Рис. 1.** Схема приспособления для измерения сыпучести материала по углу естественного откоса

Повторив эксперимент 5-6 раз, каждый раз фиксируют высоту конуса  $h$  и его диаметр  $D$ . По среднему арифметическому значению этих измерений рассчитывают угол естественного откоса  $\alpha$  по формуле (2):

$$\alpha = \frac{\arctg h}{D/2}, \quad (2)$$

Коэффициент внутреннего трения  $M$ , также характеризующий сыпучесть, определяют по формуле:

$$M = \operatorname{tg} \alpha. \quad (3)$$

### Определение насыпной плотности пресс-порошков

Насыпная плотность является важной характеристикой порошкообразного пресс-материала, так как она определяет размеры загрузочной камеры или загрузочной полости формы, а также выбор способа дозирования материала. Насыпную плотность определяют, исходя из массы порошка, заполняющего при свободном насыпании сосуд с определенным объемом. Насыпная плотность зависит от толщины помола, гранулометрического состава и влажности пресс-материала, а также от технологии его изготовления и продолжительности хранения.

Насыпную плотность определяют с помощью прибора волуметра (рис. 2).

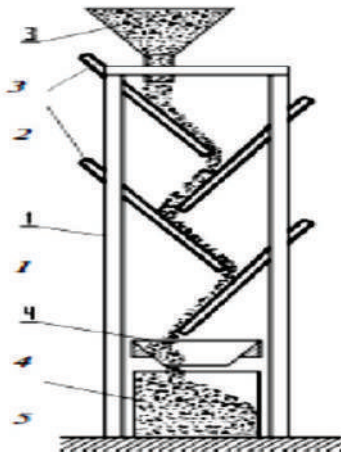


Рис. 2. Схема прибора для определения насыпной плотности

Волюметр состоит из колонки 1, четырех стеклянных полочек 2, воронки 3, в которую засыпается порошок, и воронки 4, через которую высыпается порошок. Стеклянные полочки закреплены под углом  $30^\circ$  к вертикали по две в противоположных стенках колонки.

Порошок из воронки, расположенной в верхней крышке прибора, пересыпается по наклонным полочкам, принимает равномерно разрыхленную структуру и через нижнюю воронку попадает в сосуд известного объема и массы. Избыток порошка снимается с сосуда стальной линейкой. Наполненный сосуд взвешивается на весах.

Насыпная плотность порошка рассчитывается по формуле:

$$\rho_{\text{себ.}} = \frac{m}{V}, \quad (4)$$

где  $m$  – масса порошка, кг;  $V$  – объем порошка,  $\text{м}^3$ .

Насыпная плотность является характеристикой обратной удельному объему и может быть рассчитана по формуле

$$\rho_{\text{нас.}} = \frac{1}{V_{\text{уд.}}} \quad (5)$$

Удельный объем расплавов термопластичных полимеров определяют на приборе ИИРТ, снабженном комплектом капилляров (с отношением длины к радиусу 4-7).

Определение удельного объема осуществляется следующим образом. Расплав полимера экструдировать при соответствующей температуре в цилиндре и давлении на поршень, через капилляр определенных геометрических размеров. По показаниям индикатора часового типа фиксируют путь, пройденный поршнем в течение определенного отрезка времени (30-45 с в зависимости от вязкости расплава). Одновременно определяют массу экструдата, полученного в течение того же отрезка времени. Удельный объем измеряют через каждые 4-5 мин (в течение 30-35 мин) до получения постоянной величины.

Удельный объем (в  $\text{м}^3/\text{кг}$ ) рассчитывают по формуле 6

$$V_{\text{уд.}} = \frac{\pi D^2 h}{4G}, \quad (6)$$

где  $D$  – диаметр цилиндра, м;  $h$  – путь, пройденный поршнем, м;  $G$  – масса экструдата, кг.

Опыт проводят при различных значениях температуры, нагрузки на поршень и геометрических размеров капилляров, строят графики зависимостей  $V_{\text{уд.}} = f(T)$  и  $V_{\text{уд.}} = f(P)$ , где  $T$  – температура, °С;  $P$  – давление, МПа.

### **Контрольные вопросы:**

1. Что такое влажность полимерного материала, в каких единицах она измеряется?
2. Дайте краткую характеристику известных способов определения сыпучести порошкообразных полимерных материалов.
3. Какими параметрами характеризуется гранулометрический состав полимерных порошков?
4. На какие параметры формования изделий из полимерных материалов оказывает влияние насыпная плотность порошкообразного или гранулированного материала?
5. Физический смысл удельного объема расплава полимера, основные способы его определения.
6. Влияние технологических свойств полимерных материалов на качество получаемых изделий.

## **Лабораторная работа №10**

### **Определение гранулометрического состава порошков**

**Цель работы:** определить гранулометрический состав полимерного материала методом ситового анализа.

#### **Инструменты:**

1) ситы с размерами ячейки 0,8; 0,4; 0,2; 0,1; 0,09; 0,08 мм, закрепляемый на вибростоле; 2) технические весы; 3) секундомер.

**Реактивы:** 1) порошкообразные полимерные материалы.

#### **Методика выполнения**

Для определения гранулометрического состава порошков применяют набор сит с размерами ячейки 0,8; 0,4; 0,2; 0,1; 0,09; 0,08 мм, закрепляемый на вибростоле. Каждое из сит взвешивается на технических весах с точностью до 0,01 г. Через сита просеивают пробу порошка массой 100 г. Продолжительность рассеивания должна быть не менее 20 мин. По окончании отсева взвешиванием определяется количество порошка на каждом из сит. Операцию рассеивания повто-

ряют не менее трех раз. Среднеарифметические значения фракций частиц порошка разных размеров заносят в табл. 1.

Таблица 1

**Гранулометрический состав порошковых материалов**

Материал	Содержание фракций, %					
	0,8	0,8-0,4	0,4-0,2	0,2-0,1	0,1-0,09	0,09-0,08

**Задание:**

1. Рассчитать фракционный состав порошка.
2. Какими методами можно определить гранулометрический состав порошкообразных полимеров?
3. Объяснить влияние гранулометрического состава на качество полимерных изделий.

**Лабораторная работа №11**

**Идентификация полимерных композиций**

**Цель работы:** образцы нескольких полимеров испытать на изгиб, также определить внешние и физические свойства этих же полимеров органолептическим методом.

**Реактивы:** полиэтилен, АБС-пластик, полистирол, полиметил-метакрилат и сополимеры стирола с метилметакрилатом, жесткий поливинилхлорид, сополимеры этилена с пропиленом, композиции из смеси АБС-пластика и поливинилхлорида, политетрафторэтилен, полиамид.

**Приборы:** тиски 1 шт;  
лабораторный зажим 1 шт.

Необходимость идентификации полимеров возникла практически одновременно с появлением промышленной полимерной химии. В связи с широким применением пластмасс в различных областях народного хозяйства систематически приходится идентифицировать полимерные продукты в зависимости от их целевого назначения.

Для идентификации полимеров и полимерной основы композиций используются различные методы: простые, основанные на физико-хи-

мических и физико-механических свойствах полимеров, химические, инструментальные. Наибольшее распространение из инструментальных методов получили ИК-спектроскопия, пиролизическая газовая хроматография, ЯМР-спектроскопия. Применяются газовая, тонкослойная, гелепроникающая хроматография, хроматомасс-спектроскопия, пиролизическая масс-спектроскопия, термический анализ, а также разнообразные комбинации этих и других методов. Инструментальные методы позволяют значительно сократить время анализа и снизить предел обнаружения ряда анализируемых компонентов.

Следует отметить, что в большинстве предлагаемые простые методы идентификации распространяются на полимеры и композиции на их основе с небольшим количеством неорганических добавок (до 5 %). Для многокомпонентных композиций, состоящих из различных по химической природе полимеров, и композиций с высоким содержанием органических и неорганических добавок и наполнителей простые методы (в том числе и химические тесты) могут дать ненадежные результаты. В таких случаях следует предварительно выделять добавки и разделять полимеры.

### **Внешний вид и физические свойства полимеров**

При первоначальном осмотре устанавливается визуально однородность или же отмечается число полимерных (неполимерных) слоев, составляющих образец. Если образец многослойный или неоднородный, то составляющие компоненты отделяют с учетом их свойств и целей идентификации, и затем каждый из них идентифицируют отдельно.

Физические свойства полимеров и их внешний вид во многом определяются структурой макромолекулярных цепей, которые могут быть гибкими или жесткими с линейной, разветвленной или сетчатой структурой. По физическому состоянию и внешнему виду образца (твердый, полужесткий, эластичный, воскообразный, дисперсный, прозрачный, мутный, непрозрачный и т. п.) можно сделать некоторые предположения о природе полимерной основы.

Полимерной основой эластичных образцов, как правило, являются полимеры-эластомеры. Наиболее типичные представители эластомеров полибутадиеновые, полиизопреновые, полисилоксановые, полиуретановые каучуки и резины на их основе.

Из термопластов, которые при повышении температуры размягчаются, а при охлаждении возвращаются в исходное состояние, идентификации чаще всего подвергаются полиэтилен, полипропилен,

полиамиды. Подобные изменения при нагревании не характерны для термореактопластов, которые с изменением температуры практически не изменяют агрегатного состояния, а при высоких температурах подвергаются пиролизу с выделением газообразных продуктов разложения. Характерные свойства термореактопластов – высокая твердость, жесткость, хрупкость, неплавкость, незначительная растворимость в органических растворителях. Их излом имеет характерную зернистую структуру. Типичные термореактопласты – фенопласты, эпоксидные смолы.

Полимерной основой прозрачных твердых, полужестких образцов и пленок, как правило, являются термопласты. Воскообразные образцы обычно относятся к полиолефинам. В дисперсиях дисперсной фазой могут быть полиолефины, поливинил-, ацетатные пластики, фторполимеры, а дисперсионной средой – органические растворители, вода или их смеси. Газонаполненные полимеры, которые имеют промышленное значение, могут быть представлены эластичными и жесткими пенополиуретанами на основе простых и сложных полиэфиров, пенополиолефинами, вспененными полистиролами, пенополивинилхлоридом, вспененными мочевиноформальдегидными смолами, пенополиэпоксидами, пенофенопластами.

Цвет образца не является достоверной характеристикой принадлежности образца полимера к тому или иному классу, поскольку красители, пигменты и добавки могут изменить природную окраску полимера. Однако для фенопластов коричневый и черный цвета являются естественными, что отличает их от других полимерных композиций с красителями, техническим углеродом и графитом.

Образцы термопластов в отличие от термореактопластов можно проткнуть насквозь нагретой металлической спицей.

### **Методика работы**

Твердый образец, отнесенный к термопластам, можно подвергнуть испытанию на изгиб, характер которых свойственен определенным видам полимеров. Для этого один конец образцов размером 10\*100\*2 мм (при сравнительных испытаниях желательно иметь образцы одинаковых размеров) зажимают в тиски или лабораторный зажим и изгибают под прямым углом. Образцов нескольких полимеров, состоящих из полиэтилена, АБС-пластика (акрилонитрилбутадиенстирольного пластика), полистирола, полиметилметакрилата и сополимера стирола с метилметакрилатом, образцы из жесткого поливинилхлорида, сополимеров этилена с пропиленом, композиции из смеси



АБС-пластика и поливинилхлорида, образцы из политетрафторэтилена и полиамида испытывают на изгиб, также определяют внешние и физические свойства этих же полимеров органолептическим методом.

**Задание:**

1. Определить вид полимера по испытаниям на изгиб.
2. Изучить физические свойства полимеров органолептическим методом и найти соответствующие полимеры.
3. Найдите вид полимера по внешнему виду.

**Лабораторная работа №12**

**Определение температуры плавления и плотности полимеров**

**Цель работы:** определить температуру плавления и плотность неизвестных полимеров.

**Реактивы:** тиосульфат натрия, дистиллированная вода, полипропилен, полиэтилен, полистирол, АБС-пластик, полиамид, поликарбонат, пентапласт, политетрафторэтилен.

**Приборы:** стаканы, 2 шт;  
прибор для установления температуры плавления 1 шт.

**Методика работы**

Твердые полимерные образцы (без наполнителя) можно различить по разнице в плотности следующими дополнительными испытаниями. В один из подготовленных двух стаканов вместимостью 100 мл наливают 70 мл дистиллированной воды, в другой – раствор тиосульфата натрия (70 г тиосульфата натрия в 60 мл воды). Образец размером не более  $2 \times 10 \times 10$  мм помещают вначале в стакан с водой. В зависимости от плотности образец либо погрузится на дно стакана, либо будет плавать на поверхности воды. Образцы, погрузившиеся на дно, извлекают из стакана с водой и помещают в стакан с раствором тиосульфата натрия. На этот раз на дно опускаются образцы, плотность которых больше 1,1, остальные плавают на поверхности раствора.

Для пленочных материалов проводится проба на раздир. Кусочек пленки размером  $15 \times 50$  мм слегка надрезают с любой стороны ножницами и тянут в противоположные стороны за концы надреза, пытаясь разорвать пленку. Это же испытание проводят при надрезе пленки с другой стороны, перпендикулярно первому.

Более точно может характеризовать образец температура плавления. Плавление полимеров, в отличие от низкомолекулярных веществ, происходит в некотором интервале температур. Определение можно проводить в приборе для установления температуры плавления низкомолекулярных веществ. Образец полимера массой 2-3 мг тщательно измельчают и вносят в капилляр диаметром 2-3 мм, помещают в прибор и наблюдают за его размягчением и плавлением.

**Задание:**

1. Определить температуру плавления данных полимеров.
2. Определить плотность данных полимеров.

**Лабораторная работа №13**

**Определение растворимости полимеров**

**Цель:** определить способности полимера растворяться в органических растворителях, дополняющие сведения о его свойствах.

**Реактивы:** полимер, растворители (табл. 1).

**Приборы:** пробирки.

**Методика работы**

Для этой цели подготавливают несколько пробирок, помещают в каждую из них около 0,02 г тонкоизмельченного или нарезанного мелкими кусочками полимера и добавляют по 5 мл растворителя, время от времени встряхивая пробирки. Наблюдают за поведением полимера в течение 2-3 ч. На первой стадии растворения полимер, как правило, набухает, а затем набухшая твердая фаза переходит в раствор. Если образец не растворяется при комнатной температуре, то содержимое пробирки доводят до кипения при непрерывном взбалтывании. Если образец не растворяется и после этого, удваивают количество растворителя и повторяют определение. Следует учитывать, что в общем случае увеличение молекулярной массы полимера приводит к росту сил межмолекулярного взаимодействия и ухудшению растворимости. Кроме того, резко ухудшается растворимость шитых полимеров и полимеров, прошедших стадию термообработки.

Результаты, полученные в опыте, сравнивают с данными табл. 2. Кроме обычного сравнения с табличными данными, предлагаются различные схемы для идентификации полимеров по растворимости.

Таблица 1

**Растворители, применяемые в анализе полимеров**

№	Растворитель	Химическая формула	T <sub>кип</sub> , °C	ε*	δ** · 10 <sup>-3</sup>
1	Ацетон	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	56,24	20,70	19,85
2	Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80,10	2,297	19,03
3	Вода	H <sub>2</sub> O	100,0	78,35	47,06
4	Гексан	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	68,74	1,883	15,60
5	N,N-диметилацетамид	CH <sub>3</sub> CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	165,50	38,50	23,12
6	Диметилсульфоксид	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	189,0	46,60	27,21
7	N,N-диметилформамид	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO	152,50	36,71	24,14
8	Диоксан	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	101,32	2,21	22,10
9	Дихлорэтан	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	83,48	10,16	19,23
10	Диэтиловый эфир	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34,48	4,22	14,73
11	Изопропиловый спирт	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	82,40	18,30	—
12	Ксилол (смесь о-, м- и п-изомеров)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	138-144,0	2,374	17,80
13	Метиленхлорид	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40,1	—	—
14	Метилловый спирт	CH <sub>3</sub> OH	64,51	32,63	30,28
15	Метилэтилкетон	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79,50	15,9	19,13
16	Муравьиная кислота	HCOOH	100,7	56,1	—
17	Петролейный эфир		40-100,0	2,0	14,32-15,96
18	Пиридин	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	115,58	12,3	20,66
19	Тетрагидрофуран	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	65,4	7,39	20,66
20	Тетрахлорметан	CCl <sub>4</sub>	76,75	2,23	15,96
21	Тетрахлорэтан	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	142,0	—	21,07
22	Толуол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	110,62	2,379	18,21
23	Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	117,7	6,19	26,19
24	Хлорбензол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	131,69	5,62	19,44
25	Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	61,15	4,72	17,80
26	Циклогексан	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	80,74	2,02	16,16
27	Циклогексанол	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	161,10	15,0	22,40
28	Циклогексанон	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	155,65	18,3	19,23
29	Этилацетат	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77,2	—	18,41
30	Этиловый спирт	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78,32	24,30	26,60

Таблица 2

**Растворимость полимеров**

Полимер	Номер растворителя по табл. I.3.	Дополнительные сведения о растворе
<b>Поливинилацетатные пластики</b>		
Поливинилацетат	1, 2, 8, 9, 14, 18, 20, 23, 25, 28, 29, 30	–
Поливиниловый спирт	3, 7, 16, 23	Растворим в формамиде
Сополимер винилацетата с бутилакрилатом	1, 2, 7, 12, 29, 30	–
Поливинилбутираль	1, 8, 9, 18, 19, 25, 28, 29, 30	Растворим в смеси этилового спирта с бензолом
Поливинилбутираль-фур-фураль	30	Растворим в смеси ацетона и этилового спирта
Поливинилформаль	8, 9, 18, 23, 25	Растворим в бензиловом спирте, крезоле, фурфуроле
Поливинилформаль-этилаль	–	Растворим в бензиловом спирте
Поливинилэтилаль	9, 14, 25, 30	–
<b>Поливинилхлоридные пластики</b>		
Поливинилхлорид	8, 9, 19, 21, 28	В пиридине растворим при нагревании
Поливинилхлорид хлорированный (перхлорвинил)	1, 2, 7, 8, 12, 15, 19, 21, 25, 29	–
Поливинилиденхлорид	8, 19	В пиридине растворим при нагревании
Сополимер винилхлорида с винилацетатом	1, 8, 9, 19, 23, 25, 28	–
Сополимер винилхлорида с метилметакрилатом	1, 8, 9, 18, 19, 25, 28	–
<b>Полиолефины</b>		
Полиэтилен	12, 22	Полностью растворимы при температуре кипения
Полипропилен	12, 22	

Поли-4-метилпентен-1	12, 22	растворителя, при охлаждении раствора осаждаются вновь; так же растворяются в ацетофеноне
Сополимеры этилена с пропиленом	12, 22	
Сополимеры этилена с высшими $\alpha$ -олефинами	12, 22	
Сополимеры этилена с винилацетатом	12, 22	
Полиэтилен хлорсульфированный	2, 9, 13, 20, 22, 25	
Полистирольные пластики		
Полистирол	2, 7, 8, 9, 13, 15, 19, 20, 22, 25, 26	—
Сополимер стирола с $\alpha$ -метилстиролом	2, 9, 13, 19, 20, 23, 25, 28, 29	—
Сополимер стирола с акрилонитрилом	1, 7, 8, 9, 15, 19, 23, 25, 27, 28, 29	—
Сополимер стирола с метилметакрилатом	1, 2, 8, 9, 13, 19, 20, 23, 25, 28, 29	—
Сополимер стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом	1, 2, 8, 9, 13, 20, 23, 25, 28	—
АБС-пластик	22	В метиловом спирте растворим при нагревании до 50 °С; в тетрахлорметане и этилацетате набухает
	Фторполимеры	
Поливинилфторид	5, 6, 7, 8, 28	Растворим при 100-110°С, при охлаждении раствора полимер выпадает в виде геля
Поливинилиденфторид	1, 5, 6, 7, 12, 15, 20, 22, 25	—
Политрифторхлорэтилен	2, 12, 20, 22	Растворим под давлением и выше температуры кипения растворителей

Политетрафторэтилен	—	—
	Полимеры на основе акриловой и метакриловой кислот и их производных	
Полиакриламид	3	Растворим в формамиде, диэтилсульфоксиде, этиленгликоле
Полиакрилаты	1, 2, 13, 22, 25, 28, 29	—
Полиакрилонитрил	5, 6, 7	Растворим в водных растворах $ZnCl_2$ , $HNO_3$ , $NH_4SCN$
Полибутилметакрилат	1, 2, 8, 9, 19, 20, 22, 25, 29	—
Полиметилметакрилат	1, 2, 8, 9, 13, 18, 19, 22, 23, 25, 28	—
	Другие полимеризационные пластмассы	
Поливинилкарбазол	2, 9, 19, 20, 25	—
Поли-N-винилпирролидон	3, 8, 14, 18, 25, 30	Растворим в этиленгликоле

## ЛИТЕРАТУРА

1. Басов Н.И., Любрантович В.А., Любрантович С.А. Контроль качества полимерных материалов / под ред. В.А Брагинского. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1990. – 112 с.: ил.
2. Каличев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. – Л.: Химия, 1983. – 288 с.
3. Переработка пластмасс: Справочное пособие / под ред. В.А. Брагинского. – Л.: Химия, 1985. – 296 с. (Библиография рабочего по переработке полимерных материалов).
4. Техника переработки пластмасс / под ред. Н.И. Басов. – М.: Химия, 1985. – 528 с.
5. Уральский М.Л., Горелик Р.А., Буканов А.М. Контроль и регулирование технологических свойств резиновых смесей. – М.: Химия, 1983. – 128 с.
6. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
7. Максимова Л.А. Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе, применяемые в пищевой промышленности: учебное пособие. – М.: Колос, 2005. – 212 с.
8. Горловский И.А., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам. – Л.: Химия, 1990.
9. Попова Г.С., Будтов В.П., Рябикова В.М., Худобина Г.В. Анализ полимеризационных пластмасс. – Л.: Химия: Ленингр. отделение, 1988. – 302 с.
10. Аналитическая химия полимеров: сб. статей / под ред. Г. Клайна; пер. с англ. А.П. Крешкова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Лакокрасочные материалы. Технические требования и контроль качества: справочное пособие. – М.: Химия, 1984. – 352 с.
12. Методы анализа лакокрасочных материалов: справочное пособие. – М.: Химия, 1974. – 460 с.
13. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1971. – 246 с.
14. Новые методы исследования полимеров. – М.: Мир, 1968. – 374 с.
15. Горловский И.А., Бочарова А.М., Суворова В.Д. Лабораторный практикум по химии и технологии пигментов. – Л.: Химия, 1978. – 223 с.
16. Багажков С.Г., Суханова Н.А. Практикум по технологии лакокрасочных покрытий. – М.: Химия, 1982. – 240 с.
17. Яковлев А.Д. Порошковые краски. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.

18. Карякина М.И., Попцов В.Е. Технология полимерных покрытий. – М.: Химия, 1983. – 335 с.
19. Карякина М.И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 265 с.
20. Лакокрасочные материалы. Технические требования и контроль качества: справочное пособие. – М.: Химия, 1983. – 336 с.
21. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. – М.: Химия, 1978. – 182 с.
22. Карякина М.И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. – М.: Химия, 1980. – 216 с.
23. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. – М.: Химия, 1987. – 223 с.
24. Папова Г.С., Будтов В.М., Рябикова Г.В., Худобина Г.В. Анализ полимеризационных пластмасс. – Л.: Химия, 1988. – 304 с.
25. Вадим Липидус: Управление качеством как высшая форма проявления регулярного менеджмента. Библиотека бесплатных вебинаров по управлению ITEAM. [http://www.iteam.ru/publications/quality/section\\_81/article\\_1976/](http://www.iteam.ru/publications/quality/section_81/article_1976/).
26. Гарантирует ли ISO 9001 высокое качество услуг или продукции? <http://www.worldico.org/questions/248/iso9001-garant.html>.
27. Выбор и применение стандартов ISO серии 9000 2009. Архивировано из первоисточника 27 августа 2011. <http://www.klubok.net/article2375.html>.  
п. 1, ст. 46, гл. 10 ФЗ "О техническом регулировании" от 27.12.2002 №184-ФЗ
28. Классификатор государственных стандартов СССР.; М.: Издательство стандартов, 1978. – 51 с.



Учебное издание

Тумабаева Аяужан Мухаметжановна

**КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Учебное пособие*

*Второе издание, дополненное*

Редактор *Г. Байыцукурова*  
Компьютерная верстка *Н. Базарбаева*  
Дизайн обложки *Г. Калиева*

**ИБ №10009**

Подписано в печать 13.09.2016. Формат 60х84. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 7,75. Тираж 100 экз. Заказ №4014

Издательский дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби  
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті»