

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»
(наименование)

18.04.01 Химическая технология
(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза
(направленность (профиль))

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему Гравиметрический метод определения уровня сорбции воды полимерными
материалами

Обучающийся

Э. К. Потешкина
(И. О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

д. х. н., профессор В. Г. Козлов
(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), И. О. Фамилия)

Тольятти 2023

Содержание

Введение.....	3
1 Литературный обзор.....	5
1.1 Полимеры, применяемые в промышленности.....	5
1.2 Методы переработки полимеров.....	16
1.3 Основные сложности, связанные с переработкой полимеров.....	24
2 Методика эксперимента.....	29
2.1 Подготовка осушающего агента.....	29
2.2 Методика проведения гравиметрического анализа.....	30
2.3 Методика проведения дифференциального термического анализа.....	32
2.4 Характеристики образцов композиционных материалов и полимеров.....	35
2.4.1 Полиамид.....	35
2.4.2 Поливинилхлорид.....	37
2.4.3 Полипропилен.....	37
3 Результаты проведенных исследований.....	40
3.1 Гравиметрический анализ полимеров.....	40
3.2 Скорость поглощения влаги из газовой фазы.....	53
3.3 Обсуждение результатов гравиметрического анализа.....	58
3.4 Результаты дифференциального термического анализа полимеров.....	60
4 Технологическая часть.....	73
4.1 Описание технологической схемы.....	73
4.2 Техничко-экономический расчет.....	74
4.3 Результаты экспериментального изготовления детали.....	78
Заключение.....	80
Список используемой литературы.....	82

Введение

Производство полимерных материалов является одной из наиболее крупнотоннажных отраслей химической промышленности. В России только за 2022 год было произведено более 8 миллионов тонн базовых полимеров, из которых 6 миллионов было переработано в изделия различного назначения. Действительно, такая востребованность данного вида материалов в первую очередь это связана с тем, что в наши дни невозможно представить жизнь человека без изделий на основе из полимеров. Данный вид материала весьма универсален и применяется практически повсеместно, а его сравнительно низкая стоимость делает полимеры еще более ценным материалом для переработчиков и конструкторов.

Одним из крупнейших потребителей продукции полимерной промышленности является автомобилестроение. Легкость и прочность, а также простота формовки делают полимеры и композиции на их основе важнейшим видом материала применяемого при проектировании и производстве автомобилей.

В мировой промышленности посредством экструзии и литья под давлением ежегодно перерабатывается свыше 1 миллиарда тонн полимеров. К 2025 году прогнозируется, что объемы переработки пластмасс посредством литья вырастут в среднем на 3,5 %. С помощью данного процесса получают огромную и разнообразную номенклатуру изделий, без которых невозможно себе представить не только промышленность, но и современную жизнь в целом.

Одной из основных стадий подготовки полимеров перед переработкой является процесс сушки. Так на производстве пластмассовых изделий АО «АВТОВАЗ» ежегодно перерабатывают свыше 10 килотонн различных полимерных материалов и композиций на их основе. На процесс сушки исходных полимерных материалов затрачивается значительное количество энергетических ресурсов. Необходимость данного процесса аргументируется

тем, что неподготовленное сырье при переработке дает различные нежелательные деформации, которые образуются на изделиях. В результате, полученные изделия могут иметь неоднородную поверхность с различного вида утяжками и «серебром», которые образуются в ходе испарения влаги сорбированной материалом из окружающей среды в процессе хранения или транспортировки.

Однако в связи с тем, что перерабатываются полимерные материалы различной химической природы, которые имеют различную сорбционную способность, необходимость подвергать все материалы данной подготовке является весьма сомнительной. Поэтому исследование сорбционной способности воды из газовой фазы полимерами различной химической природы является актуальной задачей.

Целью данной работы является исследование сорбционной способности воды, содержащейся в воздухе, полимерами различной химической природы и обоснование необходимости стадии сушки в процессе подготовки термоэластопластов к переработке.

Исходя из поставленной цели, задачами данной работы являются:

- рассмотрение основных видов термоэластопластов, получаемых в промышленности;
- обзор оборудования и технологий используемых при переработке термоэластопластов;
- изучение способности сорбировать воду из газовой фазы полимерами, используемыми на АО «АВТОВАЗ», анализ полученных результатов;
- обоснование необходимости или упразднения процесса сушки различных полимерных материалов при подготовке к переработке в конечные изделия;
- расчет энергетических затрат на процесс сушки.

1 Литературный обзор

1.1 Полимеры, применяемые в промышленности

Производство полимеров является одним из наиболее крупнотоннажных производств в химической отрасли. Этот факт объясняется тем, что данный материал является универсальным и применяется практически в любой отрасли промышленности, которая известна современному миру.

Классификация полимеров весьма разнообразна, и выделяют несколько ее видов, среди которых наиболее общим являются следующие классификации:

- по химическому строению,
- по отношению к нагреванию.

С точки зрения классификации по химической структуре выделяют три основных класса полимеров, каждый из которых обладает своими уникальными свойствами исходя из различного строения и состава [1]. Так, по химическому строению все полимеры подразделяют на:

- органические или карбоцепные полимеры, основная цепь которых содержит цепочки из атомов углерода;
- неорганические полимеры, основная цепь которых состоит из химических элементов отличных от углерода;
- элементоорганические полимеры, в основной цепи которых, атомы углерода связаны с такими элементами как кремний или алюминий, а также многими другими элементами периодической системы.

Данная классификация позволяет подразделять полимерные материалы на группы по их свойствам и тем взаимодействиям, в которые они могут вступать благодаря наличию того или иного элемента или структуры в строении. Однако с точки зрения промышленного применения полимеров, наиболее интересной и применимой является классификация полимеров по их отношению к нагреванию.

Так, все полимерные материалы, по их поведению в процессе нагревания можно подразделить на реактопластичные и термопластичные полимеры [2].

Реактопластичные полимеры характеризуются тем, что в процессе их нагревания происходят необратимые химические и фазовые превращения, вследствие которых полимерный материал образует сшитую структуру, которую уже невозможно повторно размягчить посредством нагревания и переработать, так как материал просто деформируется. Переработка данных материалов является весьма сложным процессом, который требует четкого соблюдения всех технологических параметров, так как любое их нарушение может привести к появлению производственного брака.

К реактопластичным материалам относят полимерные структуры на основе олигоимидов, фенолформальдегидных или эпоксидных смол. На рисунке 1 представлена структура фенолформальдегидной смолы, полученной в ходе конденсации формальдегида с фенолом в водной среде.

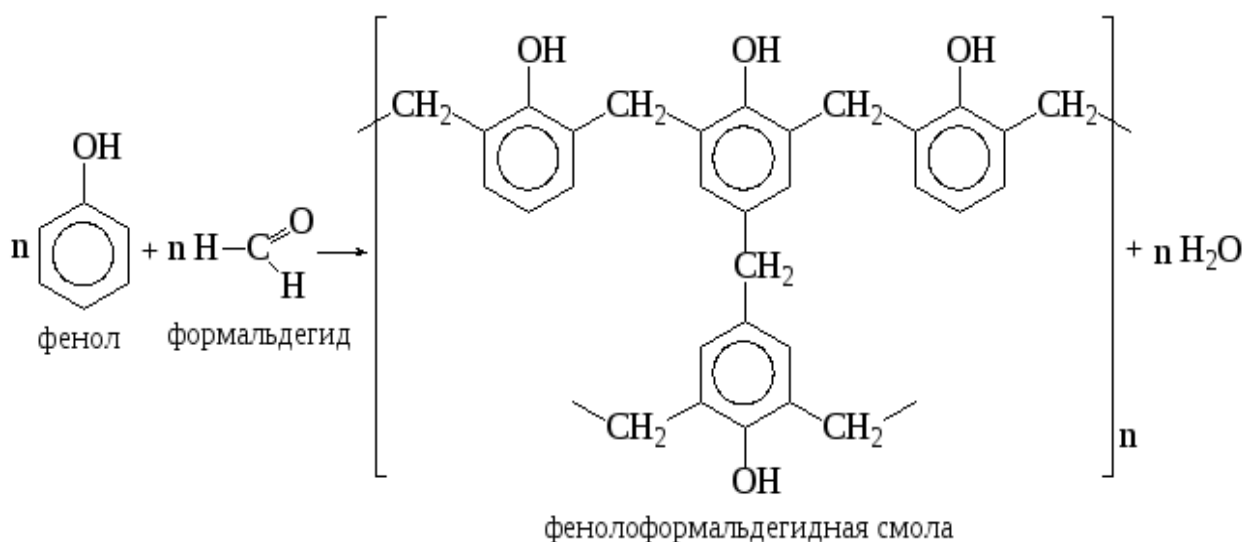


Рисунок 1 – Структура фенолформальдегидной смолы

К термопластичным полимерам или термопластам относят соединения способные подвергаться многократной переработке в ходе процесса

нагревания. Как правило, к данному классу соединений относят полимеры линейного строения, которые не имеют сильно разветвленную структуру. Именно эта особенность их строения обуславливает такое свойство как текучесть, которое проявляется в процессе нагревания данного класса веществ, при температурах выше температур их плавления [3].

Данный класс соединений представлен такими широко используемыми полимерами, как полиэтилен, полипропилен, поликарбонат, полистирол и многими другими соединениями.

Одним из основных потребителей полимерных материалов на мировом рынке является автомобилестроительная отрасль. Полимеры являются одним из главных конструкционных материалов, без которого нельзя себе представить ни экстерьерные детали, ни интерфейс салона автомобиля. Более 30 % деталей входящих в состав автомобиля изготавливают путем переработки именно полимерных материалов.

Действительно, полимеры обладают рядом преимуществ по сравнению с другими видами конструкционных и инженерных материалов, которые делают их высоко востребованными в данной отрасли промышленности. Так, например, высокая пластичность полимеров, а также их легкость дают широкие возможности для дизайнеров, которые определяют стиль будущего автомобиля при его проектировании. Эти свойства материала позволяют спроектировать и исполнить самые сложные конструкционные композиции [4].

Также с точки зрения процесса проектирования деталей, одним из преимуществ полимеров является возможность использования процесса окрашивания в массе, который не доступен для металлов. Помимо этого, важным достоинством полимеров является их относительно низкая стоимость.

Не менее важным свойством присущим полимерам является и их резистентность к процессам коррозии, что дает возможность использовать данный материал при проектировании деталей экстерьера автомобиля [5].

Среди всех классов полимеров, которые используются в автомобилестроении, наиболее широко применяются термопластичные полимеры. Так, на рисунке 2 представлен рынок термопластичных полимеров с его основными потребителями, среди которых главным является автомобилестроительная отрасль.

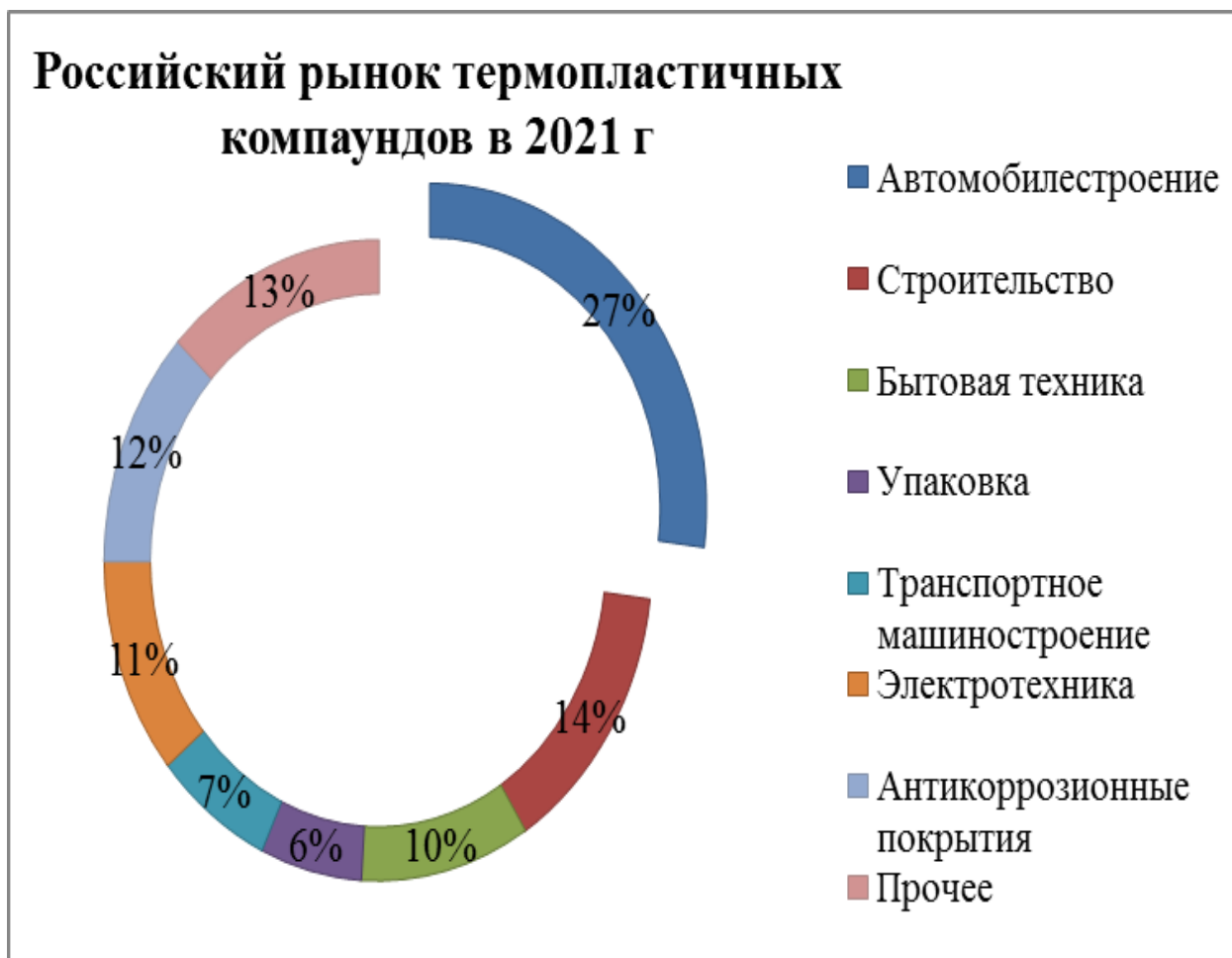


Рисунок 2 – Рынок термопластичных полимеров

Наибольшую долю полимеров в автомобилестроении занимают такие термопластичные полимеры, как полипропилен, поливинилхлорид, акрилонитрил-бутадиен-стирол или АБС и полиамиды.

Действительно, именно материалы на основе данных полимеров применяются при изготовлении практически 90 % деталей автомобиля. Так, на АО «АВТОВАЗ» наиболее распространенным материалом, из которого

изготавливают более половины существующей номенклатуры деталей, являются материалы на основе полипропилена и его сополимеров. Это связано с тем, что полипропилен обладает рядом таких свойств, как прочность и устойчивость к механическим нагрузкам, что позволяет использовать материалы на основе данного полимера при изготовлении наружных конструкций автомобиля. Так, например, из данного полимера посредством процессов литья под давлением изготавливают большую группу деталей бамперной группы автомобиля, детали багажника и многие другие. Основные физико-химические свойства полипропилена представлены в таблице 1 [6], [7].

Таблица 1 – Физико-химические свойства полипропилена

Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	T _{плавления} , °C	T _{стеклования} , °C
300000-700000	0,90-0,93	0,60-0,63	160-170	-10...-20

Основную долю полипропилена получают путем полимеризации пропилена под действием катализаторов Циглера-Натта. Данный способ получения является преобладающим, так как полученный таким путем полипропилен имеет большую долю молекул фракции изотактического строения, которая составляет от 95 до 97 % по массе. Оставшиеся 3-5 % структур, как правило, представлены полипропиленом атактического строения. Разные структурные формулы полипропилена приведены на рисунке 3 [8], [9].

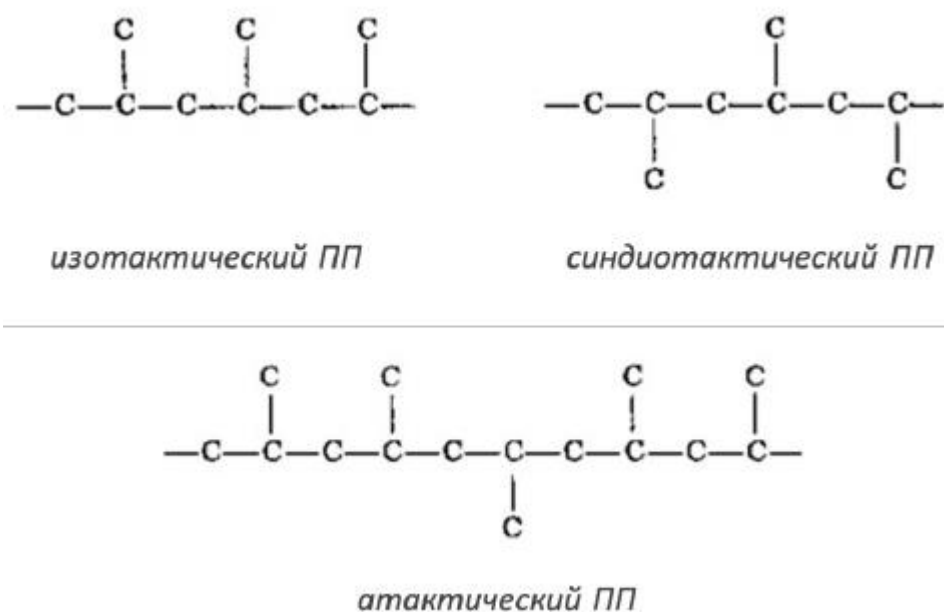


Рисунок 3 – Структура полипропилена различного строения

Именно изотактический полипропилен, функциональные группы которого расположены по одну сторону плоскости, является более ценной разновидностью, и высоко ценится переработчиками и производителями благодаря своим свойствам. Высокая степень кристалличности, а также термостойкость и твердость позволяют применять данный полимер при проектировании деталей будущего автомобиля практически повсеместно.

Основные данные о температурах кристаллизации и плавления для полипропилена различного строения приведены в таблице 2 [10].

Таблица 2 – Данные о температурных переходах различных структур полипропилена

Полипропилен	Структура	$T_{\text{плавления}},$ °C	$T_{\text{стеклования}},$ °C
Изотактический	Полукристаллическая	184	0
Синдиотактический	Полукристаллическая	160	-8

Продолжение таблицы 2

Полипропилен	Структура	$T_{\text{плавления}},$ °C	$T_{\text{стеклования}},$ °C
Атактический	Аморфная	—	-10

Еще одним достоинством полипропилена является его низкая себестоимость, по сравнению с другими полимерными материалами. Поэтому данный вид полимера применяется не только в автомобилестроении, но и во многих других отраслях промышленности, и причисляется к классу так называемых инженерных пластмасс.

Второе место по распространенности в автомобилестроении занимает термопластичный поливинилхлорид, из которого изготавливают внутреннюю отделку салона, в том числе и искусственную кожу для панели приборов, а также некоторые детали автомобиля, которые используются очень часто. Так, большинство дверных ручек изготавливают на основе именно данного полимера, так как он весьма устойчив к частому использованию, и имеет большую стойкость к царапанию. Данный полимер имеет достаточно низкую себестоимость, даже по сравнению с полипропиленом, что делает его весьма привлекательным материалом для переработки [11], [12]. Основные физико-химические показатели данного полимера приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Данные о физико-химических свойствах поливинилхлорида

Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	$T_{\text{разложения}},$ °C	$T_{\text{плавления}},$ °C	$T_{\text{стеклования}},$ °C
40000-145000	1,344	0,45-0,70	100-140	150-215	70-75

С точки зрения влияния на организм человека, гранулы поливинилхлорида являются слаботоксичным веществом. При разложении гранул, получившиеся продукты вызывают раздражающее действие на

слизистые оболочки дыхательных путей. Сами же по себе продукты разложения являются пожароопасными [13].

Применение поливинилхлорида в автомобилестроении в прямом смысле продлевает жизнь транспортного средства более чем на 10 лет, а его резистентность к открытому огню, делает полученный автомобиль более безопасным. Химическая структура данного соединения представлена на рисунке 4.

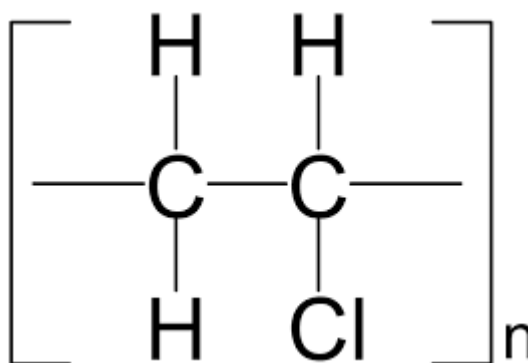
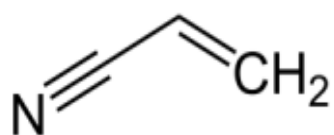
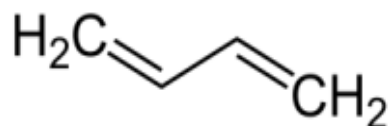


Рисунок 4 – Структурная формула поливинилхлорида

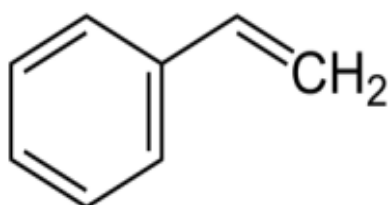
Также широкое применение в автомобилестроении нашел акрилонитрил-бутадиен-стирол или АБС-пластик, который получают путем полимеризации акрилонитрила и стирола в присутствии полибутадиена. При этом полученная структура, как правило, содержит 40-60 % звеньев стирола, 5-30 % бутадиена и 15-30 % акрилонитрила в своем составе. Данный вид полимера имеет хорошие оптические свойства, которые придают конечному изделию глянцевую гладкую поверхность, которая обладает высокой стойкостью к истиранию. Структурные формулы мономеров, из которых получают акрилонитрил-бутадиен-стирол, представлены на рисунке 5.



акрилонитрил



бутадиен-1,3



стирол

Рисунок 5 – Мономеры, используемые для синтеза акрилонитрил-бутадиен-стирола

Основные данные о физико-химических свойствах акрилонитрил-бутадиен-стирола представлены в таблице 4 [14]-[15].

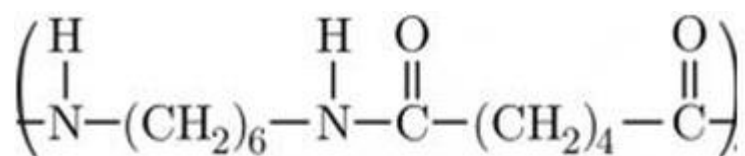
Таблица 4 – Данные о физико-химических свойствах акрилонитрил-бутадиен-стирола

Плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	T _{плавления} , °C	T _{стеклования} , °C
1,01-1,05	0,55	215-240	60-67

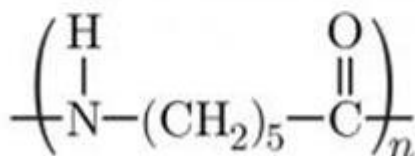
Материалы на основе данного полимера обладают высокой термостойкостью, отлично окрашиваются в массу, а также устойчивы к щелочам, маслам и кислотам. Из АБС-пластика и его сополимеров с полиамидом или поликарбонатом изготавливают крупногабаритные детали экстерьера автомобиля. Например, решетки радиаторов или спойлер, который изменяет аэродинамику автомобиля, как правило, изготавливают путем литья под давлением из акрилонитрил-бутадиен-стирола.

Еще одним широко используемым материалом в автомобилестроительной отрасли является полиамид различных марок. Этот материал прочно вошел в класс инженерных пластмасс благодаря своим высоким техническим свойствам и демократичной цене.

В промышленности наиболее часто встречаются две основных разновидности полиамида – полиамид-6 и полиамид-6,6, структурные формулы которых приведены на рисунке 6.



Полиамид-6,6



Полиамид-6

Рисунок 6 – Структура полиамида-6 и полиамида-6,6

Оба приведенных материала отличаются высокими эксплуатационными свойствами, надежностью и долговечностью. Данный вид термопластичных полимеров имеет высокую кристалличность благодаря своей алифатической структуре. Переработка полиамида-6 происходит при более низких температурах, по сравнению с другими видами полиамидов, а также степень его кристалличности чуть ниже, чем у полиамида-6,6. Это в первую очередь влияет на усадку перерабатываемого материала, которая для полиамида-6 ниже, чем для полиамида-6,6. Также стоит отметить, что полиамиды обладают высокой гигроскопичностью и активно поглощают влагу из атмосферного воздуха [16]-[17].

Основные физико-химические свойства для полиамида-6 приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Данные о физико-химических свойствах полиамида-6

Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	T _{плавления} , °C	T _{стеклования} , °C
10000-30000	1,12-1,13	0,60	215-220	40-49

Полиамид-6,6 обладает более низкой резистентностью к ультрафиолету и различного рода окислителям по сравнению с полиамидом-6, поэтому является более чувствительным к процессам деструкции [18].

Основные физико-химические свойства для полиамида-6,6 приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Данные о физико-химических свойствах полиамида-6,6

Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³	T _{плавления} , °C	T _{стеклования} , °C
13000-34000	1,13-1,15	0,60	260	48-52

На данный момент в автомобилестроении при помощи различных технологий из полиамида различных марок изготавливают детали обивок дверей, багажника и потолка салона автомобиля. Также полиамиды обладают отличными изоляционными свойствами, поэтому достаточно часто их применяют в качестве звукоизолирующих материалов [19].

Рассмотрим более подробно методы переработки термопластичных полимеров в конечные изделия.

1.2 Методы переработки полимеров

Одним из основных потребителей полимеров производимых химической промышленностью является автомобилестроительная отрасль. Ежегодно только в нашей стране для производства автомобилей переработке подвергается свыше 50 тысяч тонн полимерных материалов, из которых изготавливают широкую номенклатуру деталей для будущих автомобилей.

Так, например компания «Полипластик», которая является одним из поставщиков полимеров для российских автомобильных заводов, ежегодно поставляет более 25 тысяч тонн полимеров для таких автогигантов как АО«АВТОВАЗ» и ООО «УАЗ».

На данном этапе существует большое множество технологий позволяющих перерабатывать полимеры в будущие детали автомобилей. Современные передовые технологии стран Азиатско-Тихоокеанского региона научились эффективно использовать 3D-печать, для производства некоторых деталей интерьера автомобиля. Однако наибольшее распространение в отечественной промышленности получили три основные технологии – это экструзия, термоформование и литье пластмасс под давлением. Рассмотрим наиболее подробно каждую из представленных технологий.

Экструзия полимеров представляет собой процесс выдавливания расплава полимера через фильеру или формующую головку нужного профиля. Данный вид переработки в основном применяется для получения листов, трубок или пленок из полимеров. Данный процесс, как правило, происходит под давлением, а сам по себе экструдер можно условно разделить на несколько зон:

- загрузочную зону,
- зону расплавления,
- зону выдавливания.

Загрузочная зона главным образом предназначена для подачи порошкообразного или гранулированного сырья в экструдер, в котором далее,

в зоне расплавления за счет нагревательных элементов происходит процесс расплавления гранул полимера. Полученный гомогенизированный расплав затем подается в фильеру через ряд фильтрующих сеток [20].

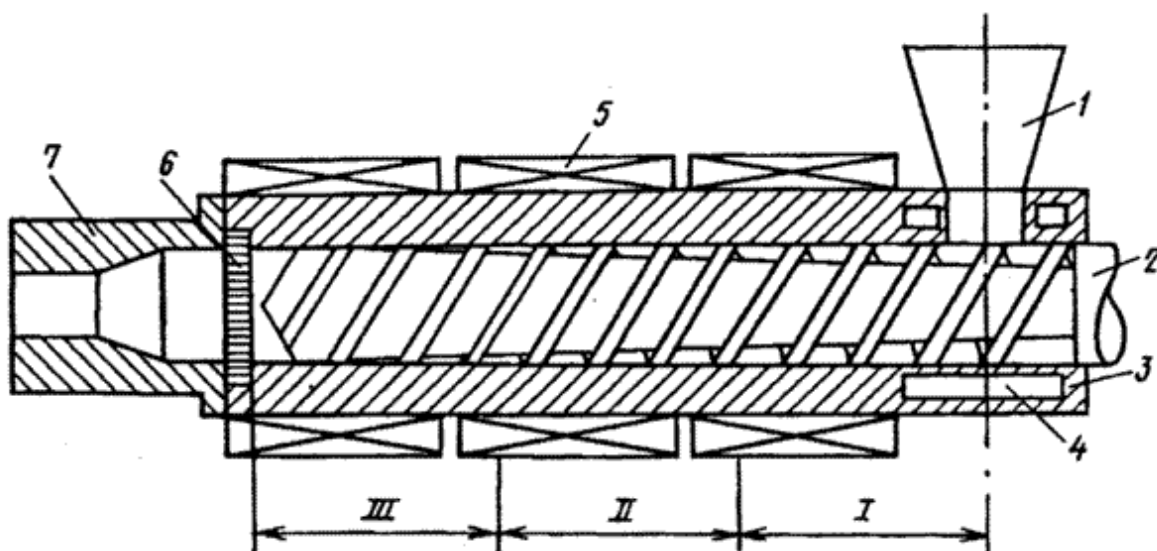
Преимущественно экструзионный метод переработки применяется для переработки таких полимеров, как поливинилхлорид, полипропилен и полиэтилен. Форма частиц подаваемого для экструзии сырья может быть совершенно различной, поэтому помимо порошкообразных и гранулированных полимеров, процессу экструзионной переработки часто подвергают вторичные материалы в виде раздробленной крошки. Это является одним из главных достоинств данного вида оборудования, однако для осуществления вторичной переработки, как правило, необходимо оборудовать специальную экструзионную линию, которая будет оснащена шредерами, и различными фильтровальными системами.

Основная функция шредеров – это измельчение крупных полимерных отходов, которые будут подвергаться вторичной переработке. При подборе шредера к экструзионной линии необходимо учитывать габаритные размеры отходов, а также их вес, чтобы подобрать достаточную по мощности установку измельчения.

Также в случае вторичной переработки полимеров, необходимо оснастить экструзионную линию специальными фильтрами и улавливателями, которые будут улавливать мелкие примеси металлов. Это необходимо в первую очередь для того, чтобы продлить срок службы самого оборудования, а также повысить качество производимого изделия.

При помощи экструзии в основном перерабатывают материалы имеющие показатель текучести расплава, который изменяется от 0,3 до 10 г/10 мин.

Среди экструзионного оборудования наиболее распространены линии, оснащенные шнековыми или червячными экструдерами. Типичное строение основных узлов одношнекового экструдера представлено на рисунке 7.



1 – бункер для загрузки материала, 2 – шнек, 3 – цилиндр, 4 – рубашка для циркуляции воды, 5 – нагревательный элемент, 6 – система фильтрации, 7 – фильера

Рисунок 7 – Устройство одношнекового экструдера

Однако применение экструзионного оборудования в автомобилестроении весьма ограничено, так как номенклатура изделий, которую возможно получить данным образом, весьма мала.

Большее распространение по сравнению с экструзией получил процесс термоформования полимерных материалов, который позволяет получать в основном, детали из искусственной кожи на основе полимеров. При помощи термоформования на АО «АВТОВАЗ» изготавливают различные составные элементы дверей автомобилей, а также крупногабаритные панели приборов.

Процесс термоформования предполагает изменение формы специальной заготовки из полимера, которой, как правило, служит листовой полимерный материал или пленка. Основными стадиями процесса являются укладка материала на оснастку для термоформования, после которого происходит нагрев данного материала и его формовка под прессом. Дальнейший цикл представляет собой охлаждение изделия в форме и извлечение детали из формы при помощи различных автоматизированных

систем. Устройство типового термоформовочного оборудования представлено на рисунке 8.

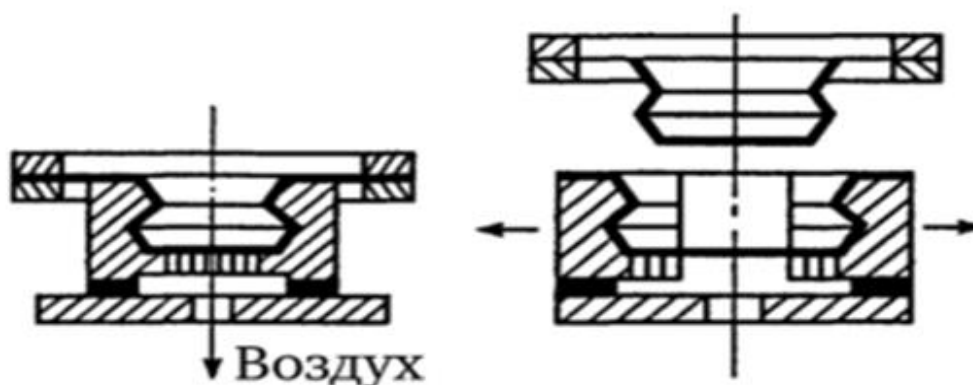


Рисунок 8 – Устройство термоформовочного штампа

Большое значение при процессе формования имеет принцип укладки листа материала на матрицу, так как при различном расположении данного листа может измениться усадка материала, что негативно отразится на геометрии будущей детали. Поэтому укладка материала всегда должна производиться согласно так называемым линиям экструзии.

Также на качество полученного изделия большое влияние оказывает и процесс охлаждения детали в термоформовочной оснастке. При неравномерном охлаждении детали, или при неправильной работе охлаждающих каналов, есть риск съема детали в размягченном состоянии. Это в дальнейшем повлияет на усадку материала, а, следовательно, увеличит вероятность производства бракованного изделия.

При проектировании термоформовочной оснастки, которая будет придавать необходимую форму детали, необходимо учитывать множество различных факторов, которые связаны со свойствами полимерных материалов. В частности, грамотное проектирование оснастки для термоформования помогает избежать таких видов дефектов как разнотолщинность изделия.

Самым распространенным в мире методом переработки полимеров является метод литья пластмасс под давлением. При помощи данной технологии, в мировом автомобилестроении ежегодно производится свыше 82 % всех деталей из полимеров. В нашей стране данный процесс также широко распространен. Так, при помощи данной технологии, на производстве полимерных изделий АО «АВТОВАЗ» производят более 95 % всей номенклатуры деталей автомобиля. Данная технология позволяет обрабатывать практически любые термопластичные полимеры. На рисунке 9 представлено распределение по регионам-лидерам использования технологии литья под давлением.

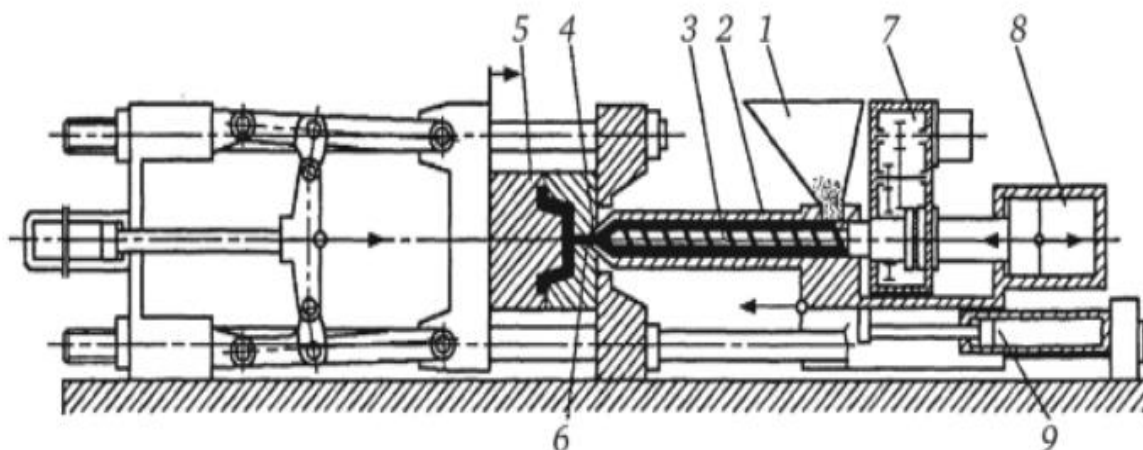


Рисунок 9 – Распространенность технологии переработки методом литья под давлением в мире

Данный вид переработки высокоразвит во многих странах, но наиболее высокотехнологичные производства, на которых используют данную технологию, находятся в странах Азии.

Переработка полимеров посредством литья под давлением представляет собой высокотехнологичный процесс, который может быть модифицирован за счет использования различных устройств автоматизации.

Устройство машины для литья под давлением или так называемого термопластавтомата представлено на рисунке 10 [21].



1 – бункер для загрузки материала, 2 – цилиндр для материала, 3 – шнек, 4 – сопло, 5 – литьевая форма, 6 – литниковое отверстие, 7 – привод вращательного движения шнека, 8 – привод возвратно-поступательного движения шнека, 9 – привод подвода материального цилиндра

Рисунок 10 – Устройство термопластавтомата

Подготовленный гранулированный полимерный материал поступает в бункер загрузки материала 1 при помощи системы вакуумной загрузки, и затем попадает в цилиндр для материала 2 на шнек 3, где начинается процесс плавления материала под действием нагревателей, установленных по всей длине шнека материала. Количество нагревательных элементов зависит от длины и диаметра шнека. После чего расплавленный материал поступает в конусообразное сопло 4, которое обеспечивает впрыск материала под давлением в литьевую форму 5. Процесс приведения шнека в движения осуществляется посредством привода [22], [23].

В настоящее время существует несколько типов приводов, однако наиболее распространенными являются гидравлический и электрический. Весь парк инжекционных машин, представленных на АО «АВТОВАЗ» оснащен системами гидравлического привода.

Главной частью машины для литья под давлением является узел смыкания. Его основной функцией является плотное смыкание пресс-формы в процессе впрыска расплавленного материала, а также выдержка отливки под давлением.

Также каждая машина оборудована специальным выталкивателем, который позволяет проводить процесс в автоматическом режиме. Снятие готового изделия также производится автоматически, с использованием много осевых автоматизированных роботов.

Большое значение при выборе машины для литья под давлением имеет значение показателя усилия смыкания, который будет обеспечивать качество отливки детали. Так на производстве пластмассовых изделий АО «АВТОВАЗ» все инжекционные литьевые машины подразделяют по их усилию смыкания, величины которого и классификация приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Классификация литьевых машин на АО «АВТОВАЗ» по усилию смыкания

Тип термопластавтомата	Усилие смыкания, т/кН
S	менее 500
M	500-1000
L	1000-2200
XL	2200-3200

Машины для литья, которые имеют малые усилия смыкания, как правило, имеют и малые габариты, а, следовательно, их невозможно использовать для литья крупногабаритных деталей.

Расчет усилия смыкания производится для каждой детали. При выборе инжекционной машины, в первую очередь следует обратить внимание на два

главных ее параметра: максимальный объем впрыска (V_M) и усилие запираения формы (P_3) [24].

Отношение объема отливки (V_0) и максимального объема впрыска литьевой машины (V_M) должно находиться в следующих пределах (1):

$$0,5 < V_0/V_M < 0,98 \quad (1)$$

Неправильно подобранная по объему впрыска литьевая машина неминуемо приведет к термической деструкции материала, низкому качеству изделия и большому проценту брака.

Усилие запираения литьевой машины зависит от среднего давления в форме (P_{cp}) и площади литья ($S_{л}$). Усилие запираения литьевой машины (P_3) рассчитывается по формуле (2):

$$P_3 = P_{cp} + S_{л}, \quad (2)$$

где $S_{л}$ – площадь отливки в плоскости смыкания, $см^2$;

P_{cp} – среднее давление расплава в форме, $кг/см^2$.

Обычно для расчета принимается $P_{cp} = 450–600$ $кг/см^2$.

Основной физико-химической характеристикой процесса литья пластика является температура литья $T_{л}$. Это температура расплавленного полимера, выдавливаемого из нагревательного цилиндра в форму. Температура литья определяется температурой, устанавливаемой по зонам нагревательного цилиндра. Температуры литья и основные технологические параметры процесса формования для различных полимерных материалов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Режимы литья изделий из материалов, используемых на АО «АВТОВАЗ»

Используемый материал	Температура литья $T_{л}$, °С	Температура формы $T_{ф}$, °С	Давление литья $P_{л}$, МПа	Давление формования $P_{ф}$, МПа
Полипропилен				
Стеклонаполненный Углеродонаполненный	220–250 (не более 265)	25–65	80–110 (не более 160)	45–75
Трудногорючий	210–230	45–65	80–111 (не более 160)	40–55
Повышенной прозрачности	220–230	45–65	80–100 (не более 135)	35–50
Полиамид-6				
Стеклонаполненный	245–270 (не более 290)	60–90	80–120 (не более 150)	50–70
Минералонаполненный	240–270	60–90	80–120 (не более 140)	50–65
Трудногорючий	230–235	65–90	80–120 (не более 140)	50–65
Ударопрочный	245–270	40–65	75–100	50–65
Ненаполненный	240–260	65–90	80–100 (не более 120)	50–65
Полиамид-6,6				
Ненаполненный	280–295	65–90	80–115 (не более 180)	55–80
Стеклонаполненный	270–290	65–90	80–115 (не более 180)	55–80
Трудногорючий	270–285	65–90	80–125 (не более 160)	55–80

1.3 Основные сложности, связанные с переработкой полимеров

В целом, все рассмотренные процессы переработки полимеров имеют основную схожую черту – они протекают под давлением и при нагревании. И как уже было сказано ранее, существует огромное множество нюансов, которые должны быть учтены при проведении данных процессов во избежание различных деформаций у получаемых изделий.

В частности, в процессе литья под давлением, как самого распространенного процесса переработки полимеров, существует множество причин, из-за которых появляются различные дефекты на поверхности изделий. Как правило, основные виды дефектов образуются по следующим основным причинам:

- перегрев материала при его расплавлении в процессе переработки;
- неравномерное распределение окрашивающего пигмента в массе расплава полимера;
- проблемы с удалением лишнего воздуха из пресс-формы;
- высокая влажность материала или окружающей среды.

Решение первых трех задач, как правило, сводится к изменениям технологических параметров самого процесса литья, а также к применению различных технических решений в отношении технологической оснастки.

Чтобы избежать появления дефектов, образующихся по причине влажности материала, необходимо грамотно подойти к вопросу подготовки полимерного сырья, которое поступает на переработку. Это является одной из важнейших задач при литье пластмассовых деталей под давлением, так как дефекты, возникающие по причине высокой влажности материала, являются самыми распространенными [25], [26].

Помимо того, что повышенное содержание влаги в полимерном материале влияет на качественные характеристики изделий, оно также влияет и на строение и физико-химические свойства полимера. Недостаточная сушка или ее отсутствие при подготовке материала на основе полиамида, при переработке вызывает гидролитическую деструкцию полимера, что приводит к следующим негативным последствиям:

- снижение молекулярной массы и вязкости расплава полимера, что вызывает нестабильность процессов переработки, свойств изделий;
- изменение окраски полимера (помутнение прозрачных полимеров, пожелтение). Особенно негативно это сказывается на окрашенных материалах. Цветовые характеристики таких полимеров снижаются, материал

становится тусклым и темнеет, а также появляется нестабильность цвета изделий от цикла к циклу;

- увеличение числа брака, имеющего пузыри, разводы, волнистость, трещины, отслоения и шероховатость поверхности;

- вспенивание расплава полимера, которое затрудняет процесс литья пластика, также увеличивая число дефектов;

- ухудшение технико-эксплуатационных характеристик изделий (снижение ударной вязкости, относительного удлинения при разрыве).

В связи с этим, основным решением данной проблемы является использование процесса сушки сырья – как главного процесса подготовки перерабатываемого материала [27], [28].

Однако, различные полимеры, в зависимости от их сорбционной способности, поглощают разное количество влаги из окружающей среды. Поэтому условия сушки подбираются под каждый конкретный полимер. Все полимерные материалы можно классифицировать по их способности к сорбции влаги на гидрофильные и гидрофобные полимеры.

Такие материалы, как полипропилен и акрилонитрил-бутадиен-стирол относятся к гидрофобным и умеренно гидрофильным материалам. Хотя они сорбируют воду не так активно, как гидрофильные полимеры, тем не менее, они также проходят стадию подготовки в бункерных сушилках. Это связано в первую очередь с тем, что в процессе хранения или транспортировки представленных материалов, на поверхности гранул данных полимеров происходит процесс накопления влаги. Наличие этой поверхностной влаги также приводит к ухудшению качества и технических свойств готовых изделий, поэтому данные материалы обязательно подвергают процессу сушки.

Гидрофильные материалы, которые хорошо сорбируют влагу из окружающей среды подлежат сушке в обязательном порядке. Наличие в таких материалах, как полиамид-6,6 и полиамид-6 влаги, приводит к появлению существенных дефектов на поверхности получаемых изделий, таких как свили, «серебро» и пузырьки на поверхности пластика. На рисунке 11

представлены свили, образовавшиеся в результате использования при литье непросушенного материала.

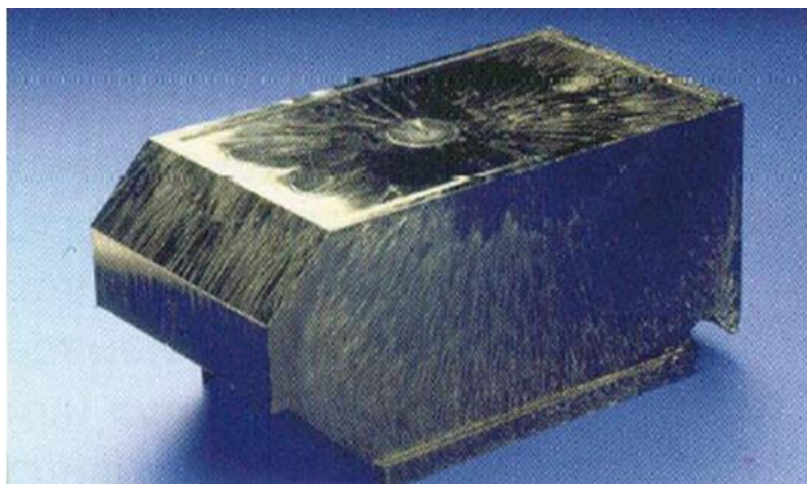


Рисунок 11 – Свили, образованные за счет высокого содержания влаги в полимере

Тем не менее, в производстве пластмассовых изделий на АО«АВТОВАЗ», ежегодно подготавливаются более 1000 тонн полимеров, которые имеют абсолютно разную химическую природу, а, следовательно, и разную сорбционную способность к поглощению влаги. Это различие в химической природе полимеров подвергает сомнению необходимость проведения процесса подготовки посредством сушки всех видов полимеров. Для того чтобы убедиться в целесообразности проведения данного процесса, необходимо определить сорбционную способность для каждого отдельно используемого вида полимера – что и является главной целью проведенного исследования.

Выводы по разделу

Таким образом, в данном разделе были приведены несколько видов классификаций полимеров, а также представлены основные полимеры, применяемые в автомобилестроении и их базовые физико-химические свойства, и эксплуатационные характеристики. Также в разделе были рассмотрены наиболее перспективные и широко используемые методы

переработки полимеров в изделия. Исходя из того, что все приведенные методы переработки глобально основываются на процессах, идущих при нагревании и под давлением, были также описаны основные сложности, которые возникают в ходе данных процессов.

Основным фактором, влияющим на качество и внешний вид получаемых изделий, является то, что полимеры способны поглощать воду из окружающей среды. Наличие влаги в материале способно вызвать множество различных дефектов на поверхности изделия.

Поэтому полимерные материалы проходят стадию сушки перед переработкой. Однако полимерные материалы имеют различную химическую природу и структуру, а, следовательно, их сорбционная способность различна. Поэтому, для того чтобы выявить и обосновать необходимость сушки полимеров того или иного вида, необходимо определить сорбционную способность для каждого отдельно используемого вида полимера, что и является основной целью данной работы.

2 Методика эксперимента

2.1 Подготовка осушающего агента

Для проведения гравиметрического анализа полимерных материалов, было необходимо подготовить осушающий агент. Основная необходимость его применения заключалась в том, что просушенные материалы, перед взвешиванием необходимо охладить в среде, с минимальным содержанием влаги. Охлаждение проводилось в эксикаторе с осушающим агентом, в качестве которого был использован силикагель. Данный осушающий агент представляет собой высушенный минеральный гель на основе кремнезема, в виде круглых гранул, вид которых представлен на рисунке 12.



Рисунок 12 – Осушающий агент для гравиметрического исследования

Подготовка осушающего агента осуществлялась на поддоне из алюминиевой фольги, на который слоем высотой ~ 1,5 см был выложен гранулированный силикагель. После чего поддон с силикагелем был помещен в предварительно разогретый до температуры 180 °С сушильный шкаф. Температура внутри шкафа контролировалась с использованием термометра,

помещенного внутрь шкафа, а также с помощью встроенного в шкаф термометра. Сушка силикагеля осуществлялась в течение 3,5 часов, после чего просушенный гранулят был охлажден до температуры ~ 60 °С [29].

Полученный просушенный силикагель был перенесен в эксикатор с притертой крышкой, герметизированной вакуумной смазкой. Это было сделано для того, чтобы получившийся осушающий агент не вобрал в себя лишнюю влагу из окружающей среды, и не дезактивировался.

2.2 Методика проведения гравиметрического анализа

Для оценки скорости сорбции и сорбционной емкости полимеров различной химической природы, использовали метод гравиметрического анализа. Суть данного метода заключается в измерении изменения массы исследуемых образцов полимеров, по мере их выдержки в среде с влажностью близкой к 100 %.

Для проведения данного исследования был подготовлен эксикатор с водой, в котором были смоделированы условия 100 % влажности. Для этого в чистый эксикатор с притертой крышкой и обработанной вакуумной смазкой было внесено 300 мл воды, над которым расположили решетчатый фарфоровый поддон для размещения на нем анализируемых проб.

Навески полимеров помещали в стеклянные чашки Петри. Очищенные и просушенные чашки были пронумерованы и взвешены на аналитических весах, с точностью до 4 знака. После чего в каждую из чашек была отобрана проба полимерного материала, с массой навески ~ 10 г. Данные о массах навесок были внесены в журнал измерений.

Полученные анализируемые пробы были просушены в сушильном шкафу в условиях моделирующих условия сушки, принятые для полимеров на АО «АВТОВАЗ». Данные о режимах представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Условия сушки, применяемые на производстве пластмассовых изделий АО «АВТОВАЗ»

Материал	Время сушки, ч	Температура, °С
Полиамид	3	80
Поливинилхлорид	3	80
Полипропилен	2	90

После сушки, для определения изменения массы полимеров, анализируемые пробы были внесены в эксикатор с осушающим агентом – силикагелем, в котором пробы остывали до комнатной температуры – 23 °С. После чего, остывшие, просушенные анализируемые образцы были повторно взвешены на аналитических весах. Данные об изменении массы навесок были внесены в журнал изменений.

Далее, просушенные анализируемые образцы были внесены в эксикатор с влажностью близкой к 100 % с целью насыщения данных образцов влагой. Изменение массы полимеров в процессе выдерживания в эксикаторе измерялось через определенный интервал времени.

Процесс измерения массы навесок полимеров проводился до тех пор, пока изменения в массе анализируемых образцов стали незначительными, а, следовательно, система достигла равновесного состояния с окружающей средой, искусственно созданной в эксикаторе. Все полученные измерения были внесены в журнал.

Далее, образцы полимеров после их нахождения в эксикаторе в среде с относительной влажностью 100 % были вновь просушены согласно режимам сушки на АО «АВТОВАЗ». Полученные вновь высушенные образцы были охлаждены до комнатной температуры в эксикаторе с осушающим агентом, который был также заново приготовлен по методике, описанной ранее. Сухие полимеры взвешены на аналитических весах.

Также, для оценки влияния режимов сушки на процесс удаления влаги из полимеров, полученные сухие образцы вновь подвергли сушке при температурах выше представленных на ~ 15-20 °С.

После охлаждения, пробы вновь взвешивали, а данные об изменении массы образцов также вносили в журнал измерений.

Гравиметрический анализ полимерных материалов отобранных на производстве полимерных изделий АО «АВТОВАЗ» был проведен согласно вышеизложенной методике. Температура окружающей среды на всех этапах выполнения эксперимента варьировалась в пределах от 22 до 24 °С. Основной целью данного анализа, было определение сорбционной способности полимеров различных классов и строения влаги из газовой фазы, а также скорости сорбции полимерами влаги в среде с относительной влажностью близкой к 100 %.

Расчет содержания влаги в образцах бы произведен по формуле 3:

$$\sigma = \frac{m_n - m_c}{m_c} \times 100\%, \quad (3)$$

где σ – содержание воды в анализируемом образце полимера, %;

m_n – масса набухшего образца полимера, г;

m_c – масса сухого образца полимера, г.

2.3 Методика проведения дифференциального термического анализа

Процесс сорбции влаги анализируемыми полимерами протекает с изменением массы данных образцов, поэтому для более полного исследования зависимостей, протекающих в ходе сорбции, использован дифференциальный термический метод анализа.

Данный вид исследования отражает те изменения массы и энергии, которые протекают в ходе постепенного и равномерного нагревания анализируемых образцов. В конечном итоге данного анализа выводятся зависимости, которые позволяют судить о физико-химических превращениях полимеров в ходе нагревания. В сочетании данного метода с методом

гравиметрического анализа можно получить наиболее полную картину тех изменений, которые претерпевают полимеры, а также сравнить результаты, полученные в ходе гравиметрического анализа.

Проведение дифференциального термического анализа производилось с использованием аппарата Шимадзу DTG 60/60Н, который предназначен для совместного проведения термогравиметрического и дифференциального термического анализа образцов.

Внешний вид данного аппарата представлен на рисунке 13.



Рисунок 13 – Аппарат Шимадзу DTG 60/60Н

Основными данными, получаемыми в ходе анализа на аппарате Шимадзу DTG 60/60Н, являются сведения о точках плавления образцов, температурах фазовых переходов. Также термогравиметрический анализ показывает зависимость изменения массы образца в зависимости от изменения температуры и скорости нагревания.

Данный вид анализа позволяет получить полное представление о том, зависят ли физико-химические превращения, к которым, в частности, относится и процесс сорбции, от физических изменений, происходящих с анализируемой пробой. Основным достоинство данного метода исследования является то, что для его проведения можно использовать малые количества анализируемого вещества, а также данный метод является весьма быстрым и точным.

Процесс анализа с использованием аппарата Шимадзу DTG 60/60Н проводился в токе инертного газа, в качестве которого был использован азот. Использование инертного газа в ходе исследования позволяет избежать возможных процессов окислительной деструкции анализируемых образцов.

Инертный газ подавался в зону анализа проб со скоростью 50 мл/мин.

Чашка с анализируемым образцом устанавливается на левую площадку пластины датчика, которая изображена на рисунке 14 [30].

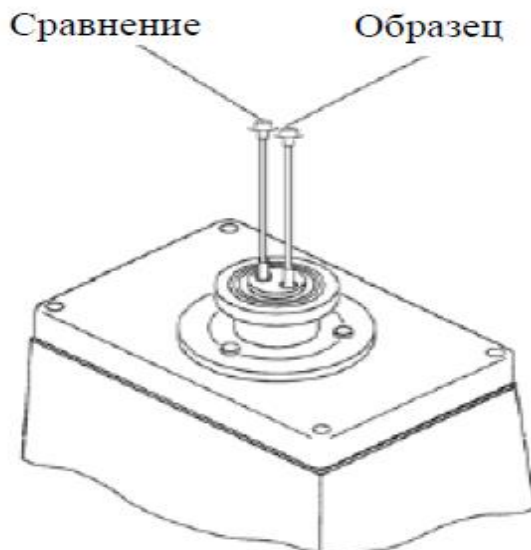


Рисунок 14 – Устройство пластины датчика прибора

В качестве образца сравнения или так называемого эталонного образца используется порошок α -окси алюминия. Его количество всегда идентично теплоемкости измеряемого образца. Процесс дифференциального

термического анализа полимеров велся при нагреве образцов со скоростью 5 °С/мин до 300 °С. Выборка показателей массы, температуры и энергии для построения дериваторамм осуществлялась с шагом в 0,5 секунды.

2.4 Характеристики образцов композиционных материалов и полимеров

В качестве анализируемых образцов полимеров для проведения гравиметрического и дифференциального термического анализов были выбраны основные материалы, используемые на производстве пластмассовых изделий АО «АВТОВАЗ». Марки данных материалов представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Основные марки материалов, применяемые на АО «АВТОВАЗ»

Марка полимерного материала	Основной компонент
Технамид А СВ 30-ТАФ	Полиамид
Пластикат ПВХ «Элигран В-70F»	Поливинилхлорид
Армлен ПП ТМ 20-ЗУП-897 Антрацит	Полипропилен
Армлен 20-15 АН	
Hostacom TRC 411N D 14551	
Hostacom TRC 411NR	

2.4.1 Полиамид

«Технамид А СВ 30-ТАФ» - представляет собой стеклонаполненный композиционный полиамид-6,6. Производителем и поставщиком данного материала является компания «Polyplatic Compounds».

Заявленное производителем содержание наполнителя в композиции – 30 %. Стеклонаполненные материалы отличаются повышенной жесткостью, которая регулирует размягчаемость материала в условиях эксплуатации при высоких температурах.

Основные эксплуатационные и физико-химические свойства материала «Технамид А СВ 30-ТАФ» представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Данные о физико-химических и эксплуатационных свойствах материала «Технамид А СВ 30-ТАФ»

Свойство	Единица измерения	Типичные значения
Плотность	г/см ³	1,35
Прочность при растяжении	МПа	180
Относительное удлинение при разрыве	%	3,1
Модуль упругости при изгибе	МПа	9000
Ударная вязкость по Шарпи без надреза при + 23 °С	кДж/м ²	65
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом при + 23 °С	кДж/м ²	10
Температура плавления	К	522

Представленный материал на основе полиамида-6 обладает антифрикционными свойствами, а также является термостабилизированным. Основное предназначение материала – литье под давлением.

Также в работе для выполнения дифференциального термического анализа был использован чистый полиамид-6 без наполнителей, основные характеристики которого представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Физико-химические показатели чистого полиамида-6

Показатель	Относительная вязкость $\eta_{\text{отн.}}$, ед.	Массовая доля влаги ω , %	Массовая доля низкомолекулярных продуктов, %	Содержание аминогрупп, ммоль/кг
Содержание	2,54	0,04	0,37	45,5

2.4.2 Поливинилхлорид

Гранулированный пластикат поливинилхлорида Элигран «В-70F», производимый на Владимирском химическом заводе и предназначен для переработки литьем под давлением и экструзией. Основные данные об эксплуатационных характеристиках данного материала на основе поливинилхлорида представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Данные о физико-химических свойствах и эксплуатационных характеристиках материала Элигран «В-70F»

Свойство	Единица измерения	Типичные значения
Плотность	г/см ³	1,03
Прочность при разрыве	МПа	11,7
Относительное удлинение при разрыве, не менее	%	200
Потери в массе при (105±3) °С, не более	%	6

На основе данного материала, на АО «АВТОВАЗ» производят дверные ручки для автомобилей семейства «Lada Niva». Данный материал исполнен в виде гранул черного цвета.

Поливинилхлорид без пластификаторов и стабилизаторов в виде жесткой пленки, производимой компанией «Bilcare Research Pharma Packaging Innovations».

Пленка – жесткая и прозрачная, однослойная, не содержит пластификаторов. Основное назначение – переработка посредством термоформования. Содержание чистого поливинилхлорида варьируется в пределах от 90 до 95 %. Остальные 5-10 % составляют добавки.

2.4.3 Полипропилен

На производстве пластмассовых изделий АО «АВТОВАЗ» применяется более 10 наименований различных марок полипропилена. В работе использовано 4 материала разных производителей.

Данные об использованных марках представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Использованные в работе материалы из полипропилена

Название материала	Производитель
Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит	НПП «Полипластик»
Армлен 20-15 АН	НПП «Полипластик»
Hostacom TRC 411N D 14551	«LyondellBasell Industries»
Hostacom TRC 411NR	«LyondellBasell Industries»

Композиционные материалы из пропиленов марок Армлен являются модифицированными композициями, в состав которых введен минеральный наполнитель с содержанием 20 %. Данные материалы применяются для литья под давлением различных крупногабаритных деталей, поэтому важным фактором является наличие светостабилизаторов и термостабилизаторов которые улучшают эксплуатационные свойства получаемых изделий. Данные о физико-химических свойствах материала «Армлен ПП ТМ 20-3 УП Антрацит» приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Данные об эксплуатационных и химических свойствах полипропилена марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит»

Свойство	Единица измерения	Типичные значения
Плотность	кг/м ³	1020
Предел текучести при растяжении	МПа	20
Модуль упругости при изгибе	МПа	1700
Ударная вязкость по Шарпи, с/н при + 23 °С	кДж/м ²	22
Температура размягчения по Вику при нагрузке 10 Н	К	417

Материалы марок Hostacom. Данные полимеры получены сополимеризацией полипропилена с α -олефинами. Основной добавкой в их составе является тальк в содержании 15 % для материала «Hostacom TRC 411N

D 14551» и в содержании 20 % для материала «Hostacom TRC 411NR». Материалы Hostacom отличаются высокой ударной вязкостью. Данные об эксплуатационных свойствах материала Hostacom TRC 411N приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Данные о физико-химических и эксплуатационных свойствах материала «Hostacom TRC 411N»

Свойство	Единица измерения	Типичные значения
Плотность	г/см ³	1,02
Модуль упругости при изгибе	МПа	1800
Ударная вязкость по Шарпи, с/н при + 23 °С	кДж/м ²	30

Для дифференциального термического анализа была также использована полипропиленовая пленка с содержанием изотактического полипропилена 94 % производства «Уфаоргсинтез».

Выводы по разделу

Таким образом, в данном разделе представлена основная методическая часть, согласно которой были проведен эксперимент. Были изложены все использованные в данной работе методы, а также описаны основные свойства используемых в работе полимерных композиций. Также в разделе описан процесс подготовки необходимых реактивов, которые были использованы в ходе работы.

3 Результаты проведенных исследований

3.1 Гравиметрический анализ полимеров

Данные об изменениях массы 6 образцов полимеров в ходе 40 суток нахождения в среде 100 % влажности, а также влагосодержание, в образцах рассчитанное в процентах, промилле и миллионных долях приведены в таблицах 17 – 22.

Так в таблице 17 представлены данные об изменении массы образца поливинилхлорида Элигран марки «В-70F». Вес образца взятого непосредственно с производства составлял 10,0211 г. После высушивания образца в течение 180 мин при 80 °С, вес составил 9,8980 г.

Таблица 17 – Зависимость содержания воды в пластике поливинилхлорида Элигран марки «В-70F» от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100 %

Продолжительность выдержки, τ, ч	Масса образца, г	σ, %	σ, ‰	σ, ppm
0	9,8980	0	0	0
1	9,9025	0,0465	0,4647	464,74
2	9,9033	0,0546	0,5456	545,56
5	9,9076	0,0970	0,9699	969,89
24	9,9217	0,2405	2,4045	2404,53
48	9,9370	0,3930	3,9301	3930,09
72	9,9543	0,5698	5,6981	5698,12
96	9,9832	0,8598	8,5977	8597,70
120	9,9589	0,6173	6,1730	6172,96
144	9,9975	1,0042	10,0424	10042,43
168	9,9960	0,9931	9,9313	9931,30
216	10,0312	1,3476	13,4775	13477,47
264	10,0021	1,0527	10,5274	10527,38

Продолжение таблицы 17

Продолжительность выдержки, τ, ч	Масса образца, г	σ, %	σ, ‰	σ, ppm
312	10,0527	1,5640	15,6395	15639,52
360	10,0500	1,5356	15,3566	15356,64
408	10,0424	1,4599	14,5989	14598,91
456	10,0753	1,7903	17,9026	17902,61
504	10,0756	1,7922	17,9228	17922,81
552	10,0565	1,6035	16,0335	16033,54
960	10,2922	2,1200	21,2004	21200,42

Из данных таблицы 17 следует, что за 960 часов пребывания в предельно влажной среде содержание влаги в полимере составило немногим более 2 %, причем достичь максимума поглощения и получить равновесное содержание влаги даже за столь долгий промежуток времени так и не удалось, что видимо, связано с достаточно крупным размером частиц полимерной композиции, взятой для исследования.

Данные об изменении массы образца в процессе исследования, а также рассчитанное влагосодержание в материале на основе полиамида-6,6 представлены в таблице 18. Вес образца взятого непосредственно с производства составлял 10,3721 г. После высушивания образца в течение 180 мин при 80 °С, вес составил 10,3473 г, то есть, практически не изменился.

Таблица 18 – Зависимость содержания воды в полиамиде-6,6 марки «Технамид А СВ 30-ТАФ» от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100 %

Продолжительность выдержки, τ, ч	Масса образца, г	σ, %	σ, ‰	σ, ppm
0	10,3473	0	0	0
1	10,3728	0,2464	2,4644	2464,41

Продолжение таблицы 18

Продолжительность выдержки, т, ч	Масса образца, г	σ , %	σ , ‰	σ , ppm
2	10,3812	0,3276	3,2762	3276,22
5	10,4135	0,6408	6,4075	6407,47
24	10,5307	1,7724	17,7244	17724,43
48	10,5953	2,3959	23,9579	23957,94
72	10,6500	2,9254	29,2540	29254,01
96	10,7179	3,5816	35,8161	35816,11
120	10,7314	3,7112	37,1111	37111,13
144	10,7713	4,0977	40,9769	40976,87
168	10,7922	4,2998	42,9967	42996,72
216	10,8392	4,5739	47,5390	47538,97
264	10,8578	4,9337	49,3365	49336,54
312	10,8806	5,1540	51,5400	51540,02
360	10,8915	5,2594	52,5934	52593,43
408	10,9046	5,3860	53,8595	53859,46
456	10,9278	5,6102	56,1016	56101,59
504	10,9412	5,7397	57,3966	57396,62
552	10,9366	5,6953	56,9521	56952,06
960	10,9508	5,8324	58,3244	58324,39

Из таблицы следует, что композиция на основе полиамида-6,6 характеризуется значительно большим поглощением влаги, чем пластикат поливинилхлорида (таблицы 17, 18). За один и тот же промежуток времени выдержки – 960 часов полиамид поглощает почти в три раза большее количество воды, чем пластикат поливинилхлорида. Кроме того, равновесное набухание полиамида наблюдается примерно за 450 часов.

В таблице 19 представлены данные об изменении массы образца полипропилена марки «Армлен ППТМ 20-ЗУП-897 Антрацит». Вес образца

взятого непосредственно с производства составлял 10,0494 г. После высушивания образца в течение 120 мин при 90 °С, вес составил 10,0459 г, то есть, практически не изменился.

Таблица 19 – Зависимость содержания воды в стеклонаполненном полипропилене марки «Армлен ППТМ 20-3УП-897 Антрацит» от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100 %

Продолжительность выдержки, т, ч	Масса образца, г	σ , %	σ , ‰	σ , ppm
0	10,0459	0	0	0
1	10,0470	0,0110	0,1095	109,50
2	10,0472	0,0129	0,1294	129,41
5	10,0476	0,0169	0,1692	169,22
24	10,0487	0,0279	0,2787	278,72
48	10,0498	0,0388	0,3882	388,22
72	10,0498	0,0388	0,3882	388,22
96	10,0512	0,0519	0,5176	517,62
120	10,0519	0,0598	0,5973	597,26
144	10,0539	0,0796	0,7963	796,34
168	10,0528	0,0678	0,6769	676,89
216	10,0523	0,0637	0,6371	637,08
264	10,0521	0,0617	0,6172	617,17
312	10,0531	0,0717	0,7167	716,71
360	10,0518	0,0587	0,5873	587,30
408	10,0528	0,0687	0,6868	686,85
456	10,0565	0,1055	1,0552	1055,16
504	10,0569	0,1095	1,0950	1094,97
552	10,0582	0,1225	1,2245	1225,38
960	10,0634	0,1448	1,4482	1448,24

Из данных таблицы 19 следует, что за 960 часов пребывания в предельно влажной среде содержание влаги в полипропилене составило менее 0,15 %,

что крайне мало. За один и тот же промежуток времени выдержки – 960 часов полипропилен поглощает практически на несколько порядков меньшее количество воды, чем поливинилхлорид и полиамид. По приведенным данным можно увидеть практически полное отсутствие гигроскопичности полипропилена. Достижение равновесного содержания влаги в образце наблюдается примерно за 140 часов.

В таблице 20 представлены данные об изменении массы образца в процессе исследования для полипропилена марки «Армлен 20-15 АН». Вес образца взятого непосредственно с производства составлял 10,1684 г. После высушивания образца в течение 120 мин при 90 °С, вес составил 10,1657 г, то есть, практически не изменился.

Таблица 20 – Зависимость содержания воды в стеклонаполненном полипропилене марки «Армлен 20-15 АН» от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100 %

Продолжительность выдержки, т, ч	Масса образца, г	σ , %	σ , ‰	σ , ppm
0	10,1657	0	0	0
1	10,1665	0,0079	0,0787	78,70
2	10,1668	0,0108	0,1082	108,21
5	10,1673	0,0157	0,1574	157,39
24	10,1690	0,0325	0,3246	324,62
48	10,1701	0,0433	0,4328	432,83
72	10,1713	0,0551	0,5509	550,87
96	10,1724	0,0659	0,6591	659,08
120	10,1727	0,0689	0,6886	688,59
144	10,1749	0,0905	0,9050	905,00
168	10,1744	0,0856	0,8558	855,82
216	10,1744	0,0856	0,8558	855,82
264	10,1741	0,0826	0,8263	826,31
312	10,1755	0,0964	0,9640	964,03
360	10,1752	0,0935	0,9345	934,52

Продолжение таблицы 20

Продолжительность выдержки, т, ч	Масса образца, г	σ , %	σ , ‰	σ , ppm
408	10,1777	0,1180	1,1804	1180,44
456	10,1818	0,1584	1,5838	1583,76
504	10,1813	0,01536	1,5356	1535,57
552	10,1812	0,01525	1,5247	1524,74
960	10,1845	0,01849	1,8494	1849,36

Из данных таблицы 20 следует, что за 960 часов пребывания в предельно влажной среде содержание влаги в полипропилене составило немного менее 0,2 %, что также крайне мало, как и для образца полипропилена марки «Армлен ППТМ 20-3УП-897 Антрацит».

Данные об изменении массы образца в процессе исследования, а также рассчитанное влагосодержание в материале образца сополимера полипропилена с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411NR» приведены в таблице 21. Вес образца, взятого непосредственно с производства, составлял 10,1106 г. После высушивания образца в течение 120 мин при 90 °С, вес составил 10,1048 г.

Таблица 21 – Зависимость содержания воды в сополимере полипропилена с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411NR» от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100 %

Продолжительность выдержки, т, ч	Масса образца, г	σ , %	σ , ‰	σ , ppm
0	10,1048	0	0	0
1	10,1065	0,0168	0,1682	168,24
2	10,1066	0,0178	0,1781	178,13
5	10,1072	0,0238	0,2375	237,51
24	10,1091	0,0426	0,4255	425,54
48	10,1107	0,0584	0,5839	583,88

Продолжение таблицы 21

Продолжительность выдержки, т, ч	Масса образца, г	σ , %	σ , ‰	σ , ppm
72	10,1117	0,0683	0,6828	682,84
96	10,1128	0,0792	0,7917	791,70
120	10,1133	0,0841	0,8412	841,18
144	10,1150	0,1009	1,0094	1009,42
168	10,1143	0,0940	0,9401	940,15
216	10,1150	0,1009	1,0094	1009,42
264	10,1164	0,1148	1,1480	1147,97
312	10,1165	0,1158	1,1579	1157,87
360	10,1177	0,1277	1,2766	1276,62
408	10,1189	0,1395	1,3954	1395,38
456	10,1296	0,2454	2,4543	2454,28
504	10,1228	0,1781	1,7813	1781,33
552	10,1216	0,1663	1,6626	1662,58
960	10,1265	0,2146	2,1465	2146,49

Из данных приведенных в таблице 21 следует, что за все время пребывания в предельно влажной среде содержание влаги в полипропилене составило не более 0,25 %, что немного выше, чем для стеклонаполненных образцов марок Армлен. Это вполне может быть вполне связано с наличием звеньев α -олефинов в строении сополимера. Однако, как и для образцов полимеров марки Армлен, изменение массы в ходе нахождения образца в условиях практически близких к 100 % влажности несущественно, по сравнению с поливинилхлоридом и полиамидом (таблицы 17, 18).

Данные об изменении массы образца сополимера полипропилена с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411N D 14551» в ходе нахождения в атмосфере 100 % влажности приведены в таблице 22. Вес образца, взятого непосредственно с производства, составлял 10,1672 г. После высушивания образца в течение 120 мин при 90 °С, вес составил 10,1623 г.

Таблица 22 – Зависимость содержания воды в сополимере полипропилена с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411N D 14551» от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100 %

Продолжительность выдержки, т, ч	Масса образца, г	σ , %	σ , ‰	σ , ppm
0	10,1623	0	0	0
1	10,1636	0,0128	0,1279	127,92
2	10,1638	0,0148	0,1476	147,60
5	10,1643	0,0197	0,1968	196,81
24	10,1667	0,0433	0,4330	432,97
48	10,1680	0,0561	0,5609	560,90
72	10,1695	0,0709	0,7085	708,50
96	10,1710	0,0856	0,8561	856,11
120	10,1717	0,0925	0,9250	924,99
144	10,1738	0,1132	1,1316	1131,63
168	10,1730	0,1053	1,0529	1052,91
216	10,1747	0,1220	1,2202	1220,20
264	10,1742	0,1171	1,1710	1170,99
312	10,1751	0,1260	1,2596	1259,56
360	10,1746	0,1210	1,2104	1210,36
408	10,1754	0,1289	1,2891	1289,08
456	10,1780	0,1545	1,5449	1544,93
504	10,1796	0,1702	1,7024	1702,37
552	10,1802	0,1761	1,7614	1761,41
960	10,1918	0,2101	2,1013	2101,33

Из данных приведенных в таблице 22 следует, что за все время пребывания в предельно влажной среде содержание влаги в полипропилене немного более 0,2 %, что немного ниже, чем для образца полипропилена марки «Hostacom TRC 411NR». Однако, также набухание полимера в атмосфере влажности на порядок ниже, чем для образцов материалов из поливинилхлорида и полиамида.

Более наглядно оценить динамику сорбционных процессов, которые протекали с анализируемыми образцами в течение всего времени опыта, позволяют графические зависимости влажности полимеров и композиций на их основе от продолжительности выдержки в условиях относительной влажности близкой к 100 % графики сорбции.

На рисунке 15 представлена зависимость сорбции влаги от продолжительности выдержки для образца поливинилхлорида Элигран марки «В-70F»

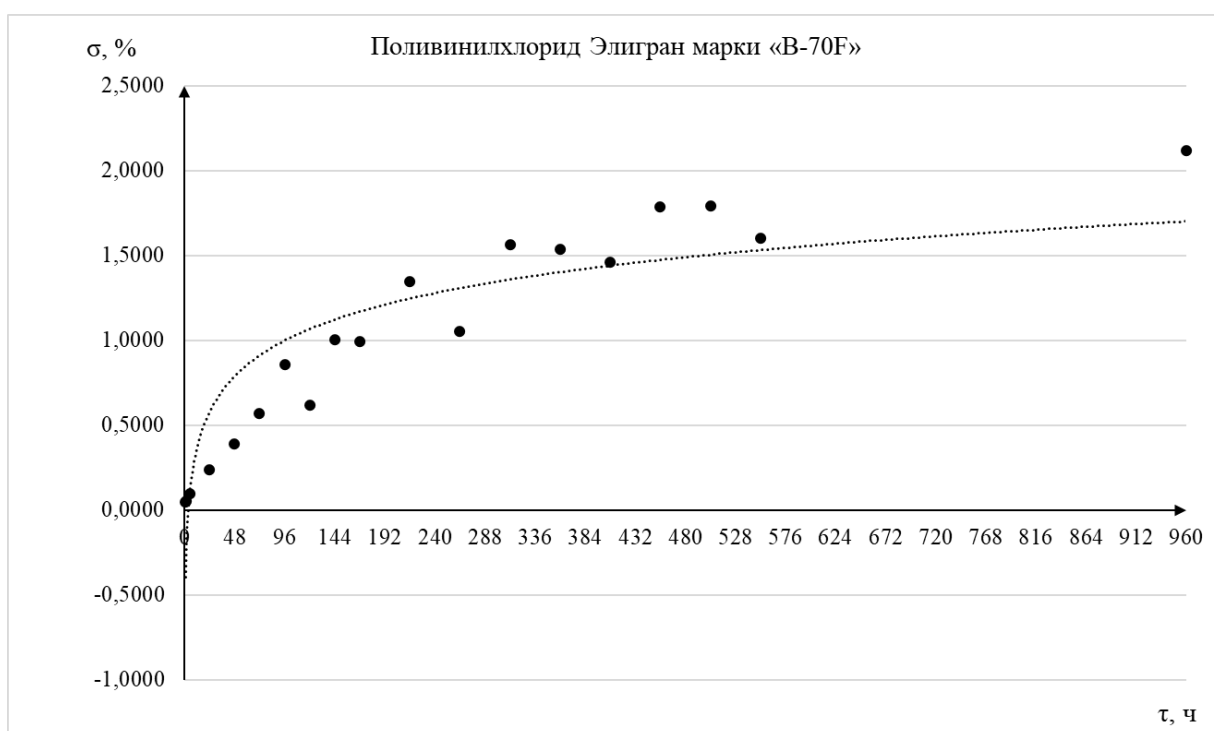


Рисунок 15 – Зависимость влагопоглощения от продолжительности выдержки в условиях относительной влажности близкой к 100 % для образца поливинилхлорида Элигран марки «В-70F»

Зависимость представляет собой кривую с насыщением, характерную для ограниченного набухания полимеров. Аналогичные зависимости получены и для других исследованных полимеров (рисунки 16-20). Различаются максимальная степень набухания и скорость достижения равновесного состояния. Для образца пластиката поливинилхлорида

полученная степень набухания составляет немногим более 2 %, при этом, как уже было сказано ранее, равновесное состояние для данного полимера так и не было достигнуто ввиду использования композиции с крупным размером частиц.

Зависимость, представленная на рисунке 16, была получена для образца полиамида-6,6.

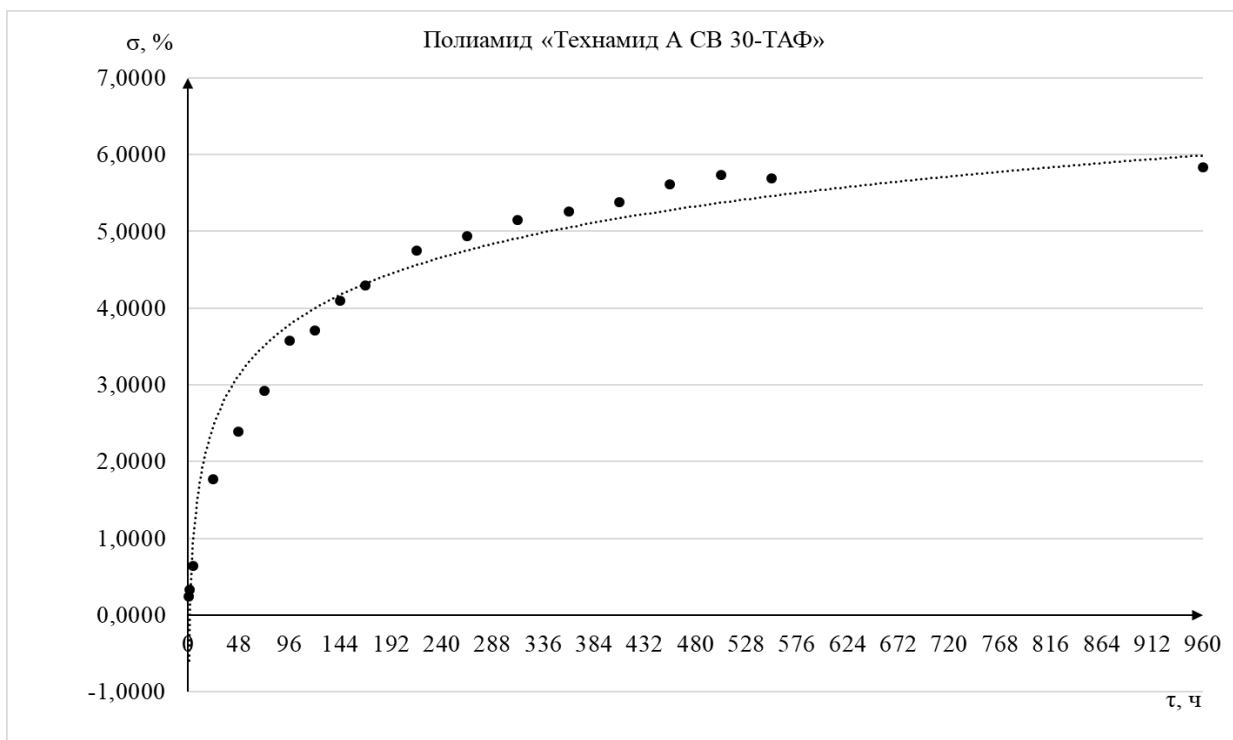


Рисунок 16 – Зависимость влагопоглощения от продолжительности выдержки в условиях относительной влажности близкой к 100 % для образца полиамида-6,6 марки «Технамид А СВ 30-ТАФ»

Из рисунка видно, что динамика процесса сорбции для образца полиамида-6,6 марки «Технамид А СВ 30-ТАФ» более интенсивная, чем для структуры из поливинилхлорида, причем максимальное набухание образца достигается по истечении более чем 20 суток нахождения в атмосфере 100 % влажности, после чего вес полимера практически не меняется, то есть система достигает равновесного состояния.

Аналогичные интегральные зависимости были построены и для четырех образцов полипропилена различных марок. Так на рисунке 17 приведена зависимость влагопоглощения от времени пребывания в атмосфере 100 % влажности для образца стеклонаполненного полипропилена марки «Армлен ППТМ 20-3УП-897 Антрацит».

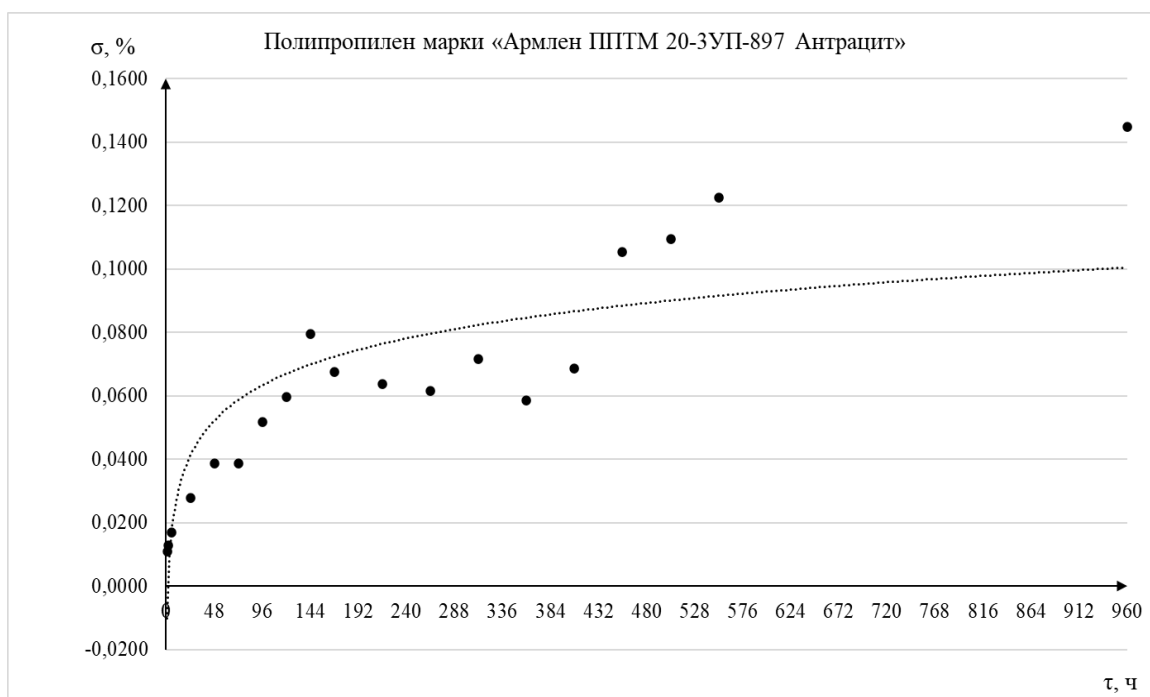


Рисунок 17 – Зависимость влагопоглощения от продолжительности выдержки в условиях относительной влажности близкой к 100 % для образца стеклонаполненного полипропилена марки «Армлен ППТМ 20-3УП-897 Антрацит»

Как видно из зависимости, степень набухания материала на основе стеклонаполненного полипропилена марки «Армлен ППТМ 20-3УП-897 Антрацит» по сравнению со степенью набухания для полиамида-6,6 и поливинилхлорида является значительно более низкой. При этом максимальная степень набухания полимера достигается уже на 18 сутки, и не превышает 0,15 %, что практически в 40 раз ниже степени набухания полиамида.

Аналогичная зависимость, приведенная на рисунке 18, была получена для образца стеклонаполненного полипропилена марки «Армлен 20-15 АН».

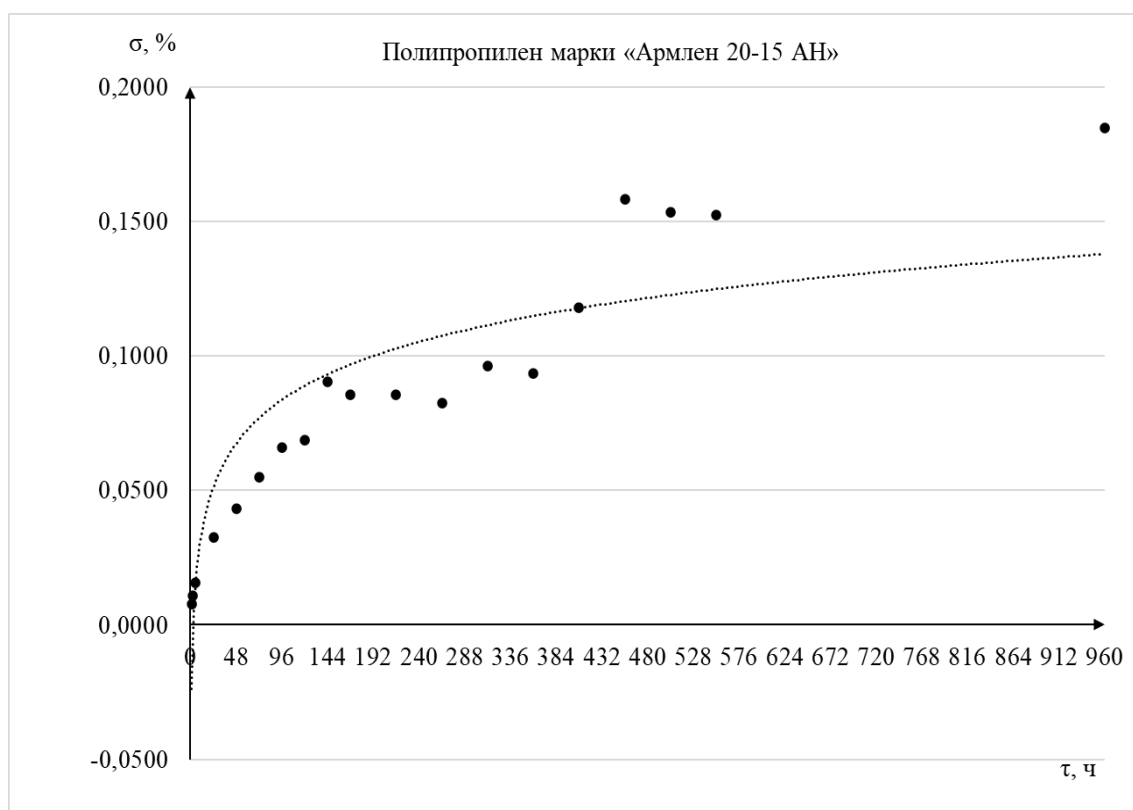


Рисунок 18 – Зависимость влагопоглощения от продолжительности выдержки в условиях относительной влажности близкой к 100 % для образца стеклонаполненного полипропилена марки «Армлен 20-15 АН»

Как видно, зависимость для полипропилена марки «Армлен 20-15 АН» схожа с зависимостью для полипропилена марки «Армлен ППТМ 20-3УП-897 Антрацит». Влагопоглощение полимера также на несколько порядков ниже степени набухания полиамида-6,6 (рисунок 16) и степени набухания пластика поливинилхлорида Элигран марки «В-70F», что в целом говорит об очень низкой гигроскопичности полипропилена, которая не превышает 0,2 %. Зависимости влагопоглощения от времени пребывания в среде 100 % влажности для сополимеров полипропилена с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411 NR» и сополимера марки «Hostacom TRC 411 N D 14551» приведены на рисунках 19 и 20.

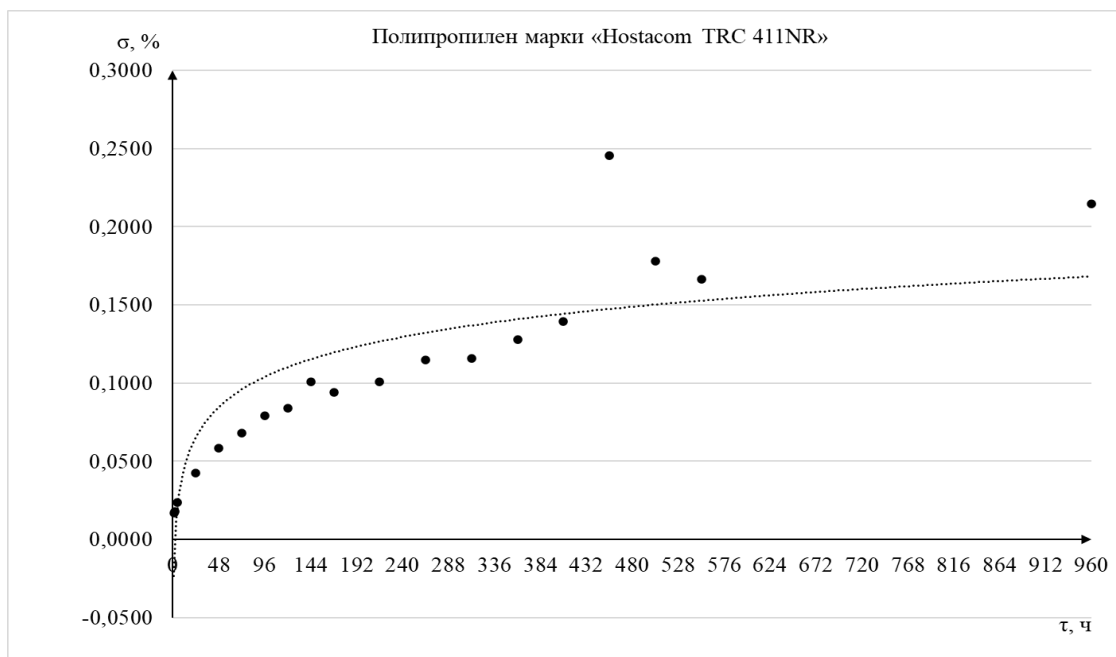


Рисунок 19 – Зависимость влагопоглощения от продолжительности выдержки в условиях относительной влажности близкой к 100 % для образца сополимера полипропилена с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411 NR»

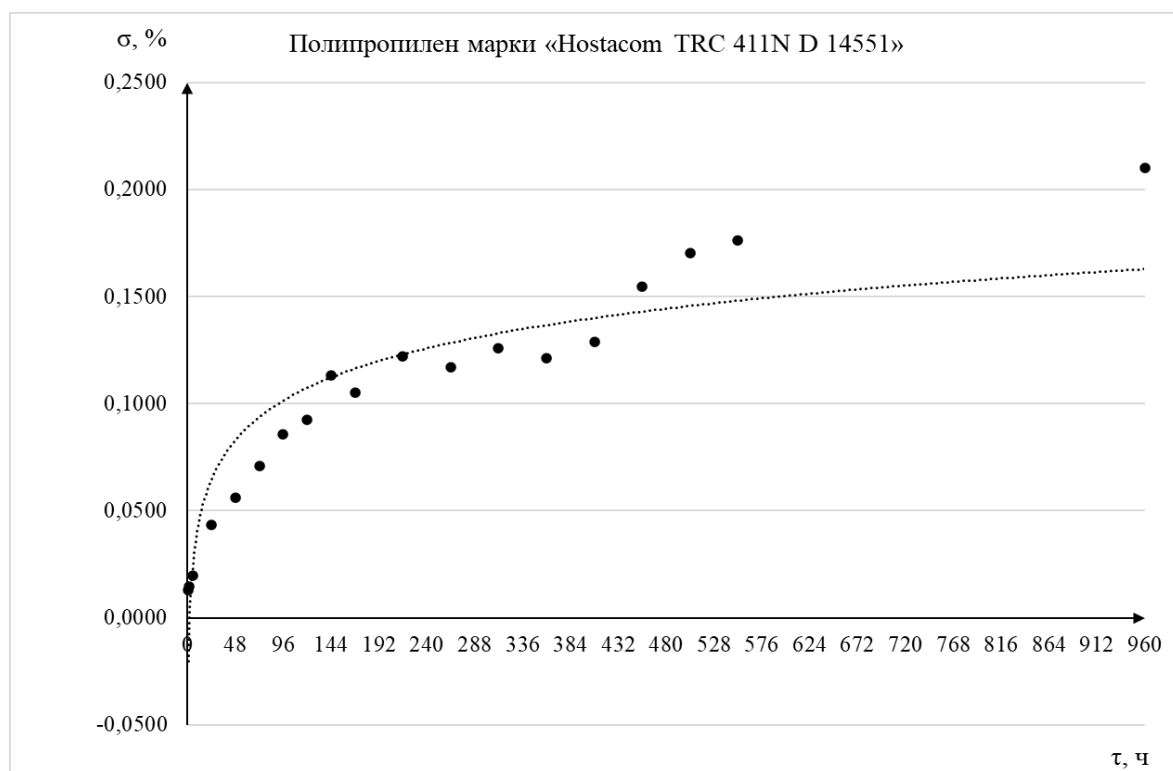


Рисунок 20 – Зависимость влагопоглощения от продолжительности выдержки в условиях относительной влажности близкой к 100 % для образца сополимера полипропилена с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411 N D 14551»

Анализ представленных зависимостей для сополимеров полипропилена с α -олефинами и гомополимеров полипропилена (рисунки 17, 18) показывает, что степень набухания для гомополимеров полипропилена ниже практически на 0,5 %. Это может быть связано с различием в структуре данных полимеров, а также с наличием в гомополимерах наполнителя в виде стекла. Также из зависимостей для сополимеров полипропилена видно, что время и скорость достижения равновесного состояния с атмосферой 100 % влажности ниже, чем для гомополимеров марок Армлен.

Таким образом, анализ приведенных зависимостей показывает, что самой высокой степенью набухания обладает полиамид-6,6 марки «Технамид А СВ 30-ТАФ» (рисунок 16), степень набухания которого превосходит степень набухания образца пластика поливинилхлорида Элигран марки «В-70F» (рисунок 15) практически в 3 раза. Степени набухания для образцов полипропилена на несколько порядков ниже степени набухания полиамида и поливинилхлорида. При этом стеклонаполненные образцы гомополимера полипропилена марок «Армлен ППТМ 20-3УП-897 Антрацит» и «Армлен 20-15 АН» (рисунки 17, 18) сорбируют влагу и атмосферы в условиях близких к 100 % влажности в больших количествах, чем сополимеры полипропилена с α -олефинами марок «Hostacom TRC 411 NR» и «Hostacom TRC 411 ND 14551» (рисунки 19, 20), что связано с различием в химических структурах данных полимерных материалов.

3.2 Скорость поглощения влаги из газовой фазы

На основании данных о влажности образцов при продолжительности выдержки во влажной атмосфере до 8 часов получены зависимости скорости поглощения воды от продолжительности выдержки, которые представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Данные для построения зависимости скорости от продолжительности выдержки образцов во влажной атмосфере

Образец	Данные для построения								
	τ , ч	1	2	3	4	5	6	7	8
Поливинилхлорид Элигран марки «В-70F»	τ , ч	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\frac{d\sigma}{d\tau}$	0,047	0,008	0,012	0,013	0,017	0,007	0,008	0,009
Полиамид-6,6 марки «Технамид А СВ 30- ТАФ»	τ , ч	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\frac{d\sigma}{d\tau}$	0,25	0,30	0,11	0,10	0,10	0,08	0,07	0,07
Полипропилен марки «Армлен ППТМ 20-3УП- 897 Антрацит»	τ , ч	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\frac{d\sigma}{d\tau}$	0,0090	0,0020	0,0014	0,0013	0,0013	0,0007	0,0006	0,0006
Полипропилен марки «Армлен 20-15 АН»	τ , ч	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\frac{d\sigma}{d\tau}$	0,0079	0,0029	0,0018	0,0014	0,0018	0,0010	0,0012	0,0010
Полипропилен марки «Hostacom TRC 411 NR»	τ , ч	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\frac{d\sigma}{d\tau}$	0,01680	0,00100	0,00225	0,00200	0,00175	0,00125	0,00150	0,00150
Полипропилен марки «Hostacom TRC 411 ND 14551»	τ , ч	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\frac{d\sigma}{d\tau}$	0,01280	0,00200	0,00175	0,00175	0,00150	0,00125	0,00150	0,00150

На основании данных приведенных в таблицах 23, построены графики зависимостей скорости сорбции воды из атмосферы с влажностью близкой к 100 % для 6 образцов анализируемых полимеров. По полученным дифференциальным графикам сорбции для композиций пластифицированного поливинилхлорида, полиамида-6,6, а также для образцов стеклонаполненного полипропилена и его сополимеров с α -олефинами было определено время, за которое образцы представленных материалов достигают максимальных значений скоростей сорбции.

Полученные дифференциальные графики для всех анализируемых проб приведены на рисунках 21–26.

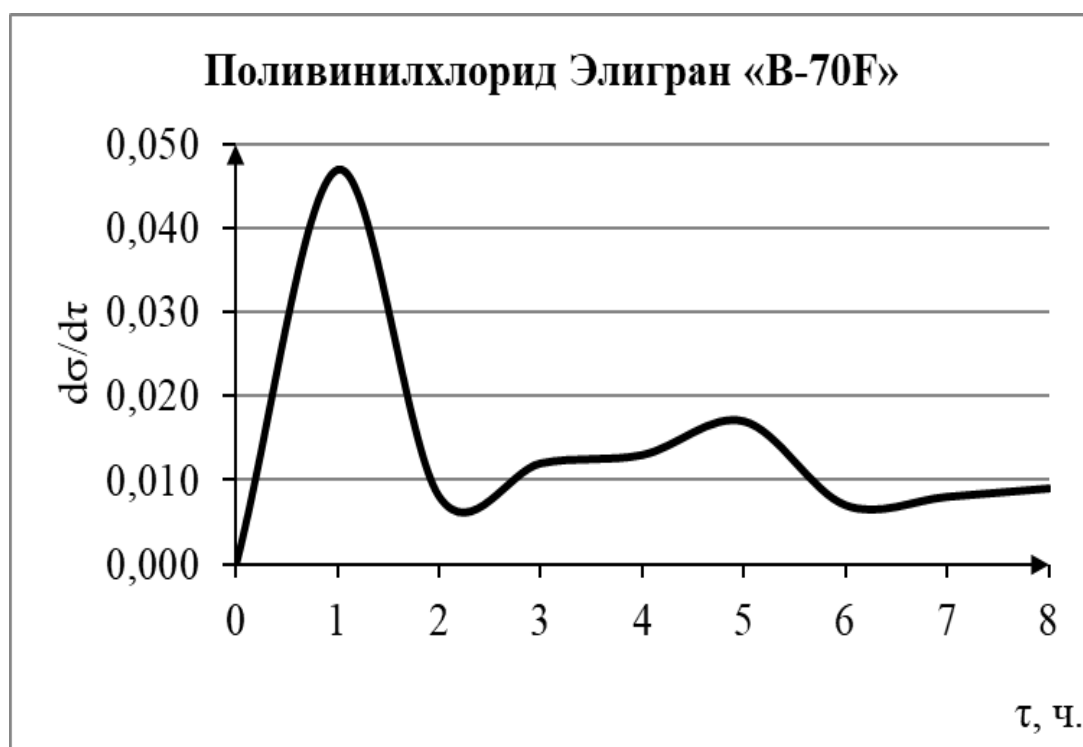


Рисунок 21 – Зависимость скорости сорбции воды от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100% образца поливинилхлорида Элигран «В-70F»

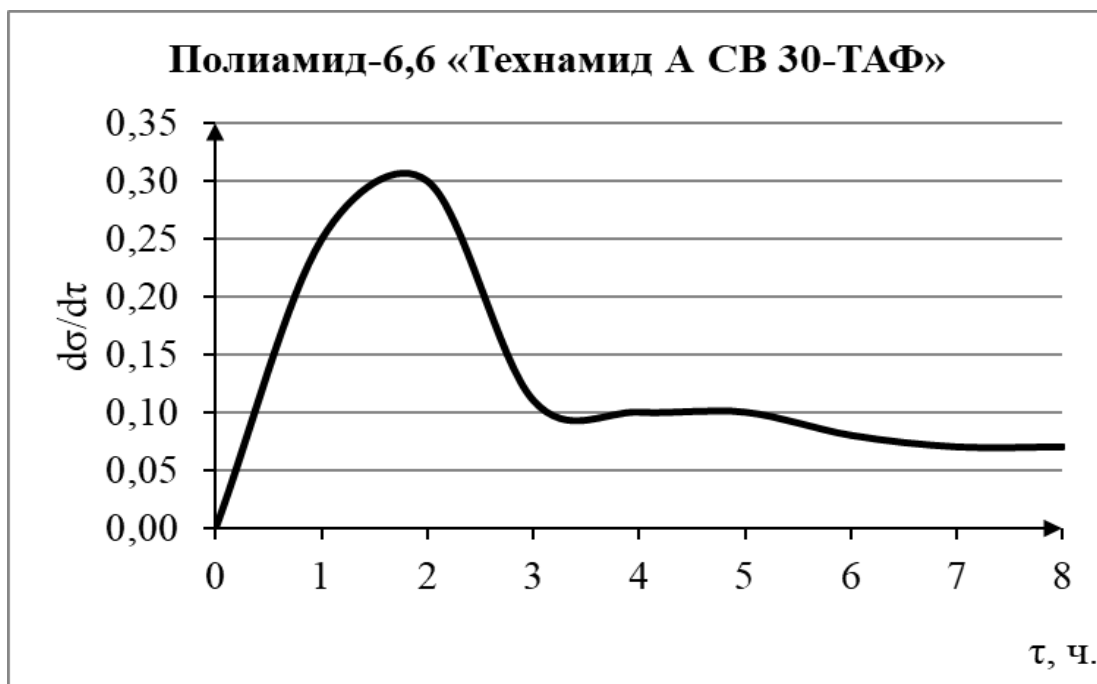


Рисунок 22 – Зависимость скорости сорбции воды от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100% образца композиции полиамида-6,6 марки «Технамид А СВ 30-ТАФ»

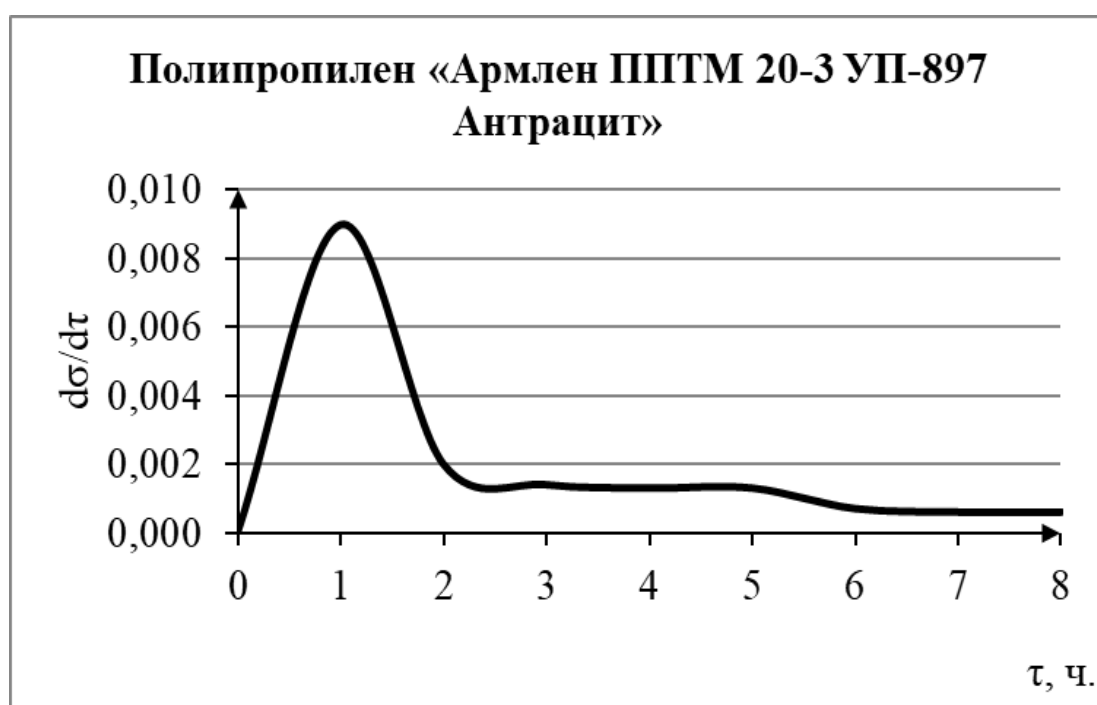


Рисунок 23 – Зависимость скорости сорбции воды от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100% образца композиции стеклонаполненного полипропилена марки «Армлен ППТМ 20-3 УП-897 Антрацит»

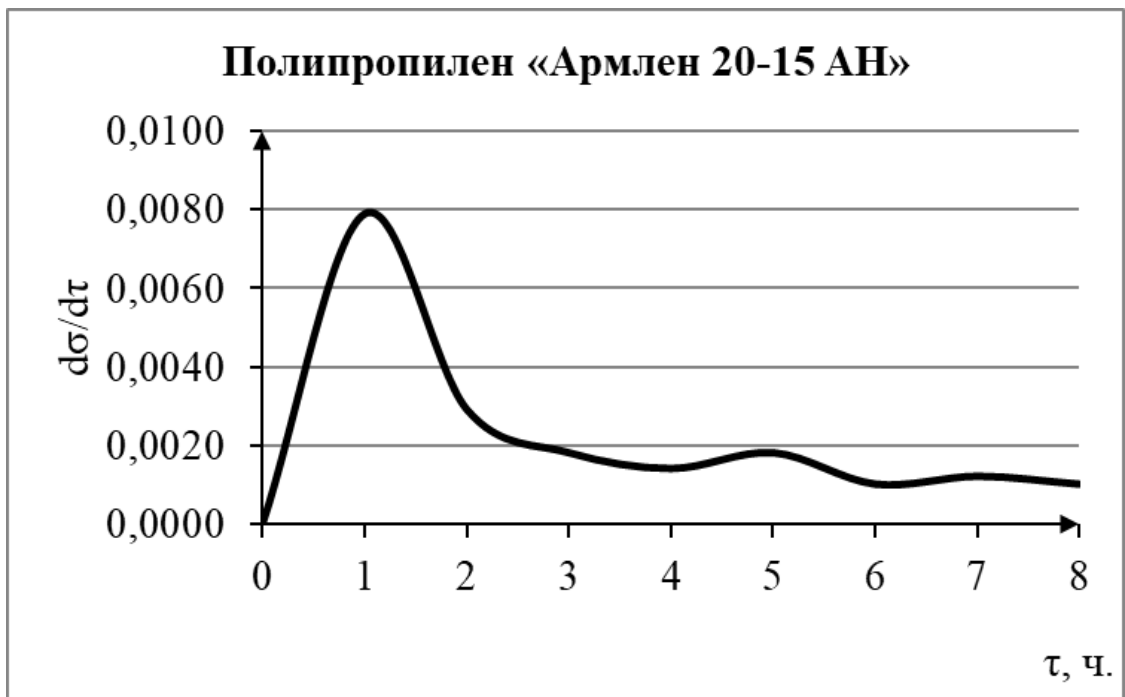


Рисунок 24 – Зависимость скорости сорбции воды от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100% образца композиции стеклонаполненного полипропилена марки «Армлен 20-15 АН»

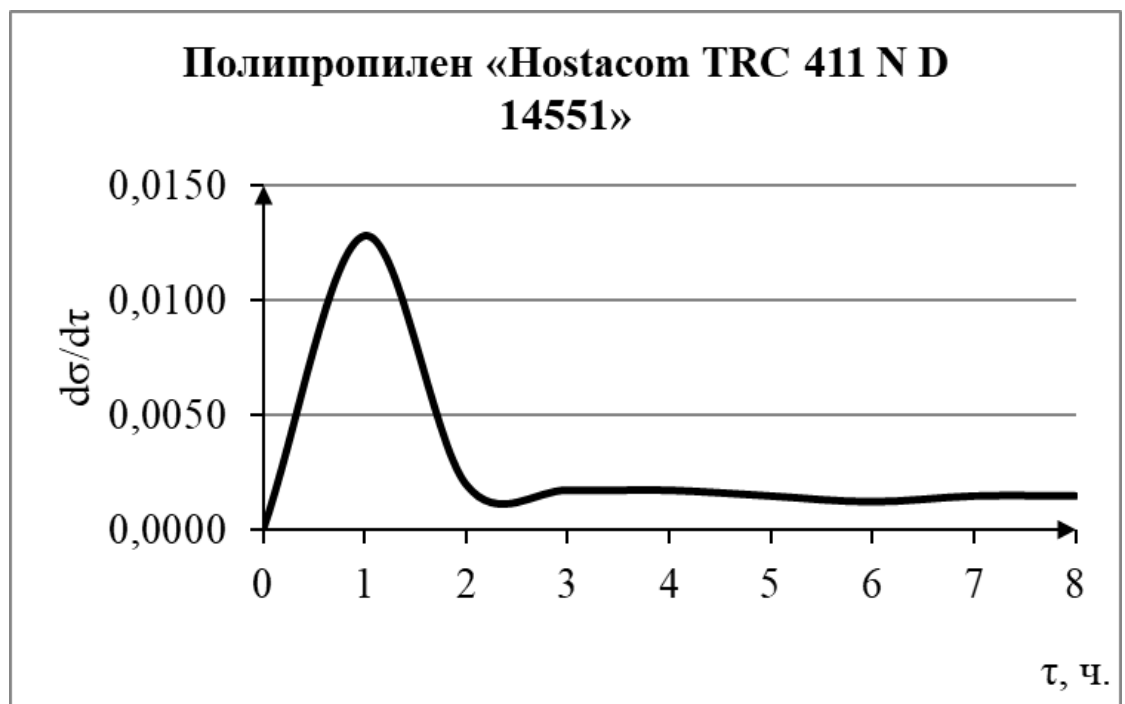


Рисунок 25 – Зависимость скорости сорбции воды от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100% образца композиции сополимера полипропилена марки «Hostacom TRC 411 ND 14551»

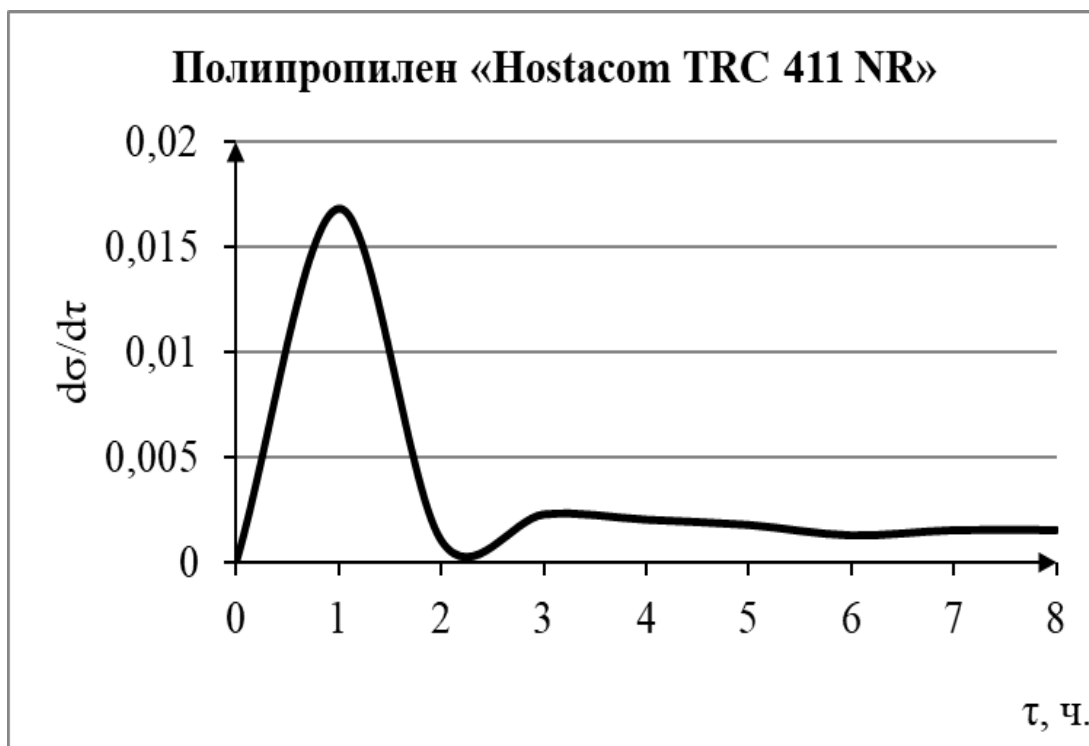


Рисунок 26 – Зависимость скорости сорбции воды от продолжительности выдержки в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100% образца композиции сополимера полипропилена марки «Hostacom TRC 411 NR»

3.3 Обсуждение результатов гравиметрического анализа

Из полученных зависимостей скоростей сорбции воды от продолжительности выдержки образцов в атмосфере с относительной влажностью близкой к 100 % (таблица 23, рисунки 21-26) следует, что наиболее высокой скоростью сорбции из представленных проб обладает материал «Технамид А СВ 30-ТАФ» на основе полиамида-6,6 (рисунок 22), скорость сорбции которого достигает 0,30 %/ч в данных условиях. Скорость сорбции для данного материала в 6 раз выше, скорости сорбции поливинилхлорида Элигран марки «В-70F», которая составляет в данных условиях 0,047 %/ч.

При этом, материал на основе поливинилхлорида достигает максимальной скорости сорбции уже через час нахождения в условиях атмосферы 100 % влажности (рисунок 21), в то время как материал из

полиамида-6,6 достигает максимальной скорости сорбции только через 2 часа нахождения в данных условиях. Скорости сорбции для материалов на основе полипропилена существенно ниже, чем скорости сорбции поливинилхлорида и полиамида. При этом скорость сорбции для сополимеров полипропилена с α -олефинами (рисунки 25, 26) выше скоростей сорбции для гомополимеров (рисунки 23, 24).

Так, максимальной скоростью сорбции среди материалов из полипропилена обладает образец композиции полипропилена с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411 NR», скорость сорбции которого в данных условиях составляет 0,0168 %/ч. Для сополимера с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411 ND 14551», максимальная скорость сорбции составляет 0,0128 %/ч. Данная разница в скоростях сорбции для представленных материалов связана с разным количеством талька, который также сорбирует воду, и используется в качестве наполнителя. Так, содержание талька в композиции «Hostacom TRC 411 NR» составляет 20 %, а в композиции «Hostacom TRC 411 ND 14551» – 15 %. Максимальная скорость сорбции для данных марок сополимеров достигается уже через час нахождения в заданных условиях.

Скорости сорбции для стеклонаполненных гомополимеров полипропилена марок «Армлен 20-15 АН» и «Армлен ППТМ 20-3УП-897 Антрацит» составляют 0,0079 %/ч и 0,0090 %/ч. Данные значения достаточно близки, так как исследуемые композиции имеют одинаковое содержание наполнителя, составляющее 20 %.

Таким образом, следует отметить, что материалы на основе полипропилена, а в особенности его гомополимеры сорбируют влагу в количествах не более 0,15-0,20 %, что является незначительным количеством для последующей переработки данного материала в конечные изделия.

3.4 Результаты дифференциального термического анализа полимеров

В таблице 24 представлены образцы, для которых проведен дифференциальный термический анализ.

Таблица 24 – Образцы для проведения дифференциального термического анализа

Полимер	Вид полимера и № пробы		
	сухой	набухший	ненаполненный
Полиамид	1	2	3
Поливинилхлорид	4	5	6
Полипропилен	7	8	9

Выбранный набор образцов позволяет сравнить изменение массы по мере нагревания проб с различным содержанием влаги, а также оценить влияние химической природы полимеров на данный процесс.

Как видно из представленной таблицы, все анализируемые пробы подразделяются на три группы. Первую группу анализируемых образцов представляют полимерные материалы с АО «АВТОВАЗ», которые подвергались осушению при помощи силикагеля. Вторая группа представлена набухшими влагой материалами, а третья группа – это ненаполненные материалы, которые не подвергались набуханию.

Представленный план эксперимента позволяет получить наиболее полную картину о сорбционных свойствах полимеров различной химической природы. Получив полный набор данных, можно будет сравнить результаты дифференциального термического анализа с гравиметрическим исследованием и сделать выводы о сорбционных свойствах материалов, применяемых на АО «АВТОВАЗ».

Дериватограмма полученная для сухого образца поливинилхлорида Элигран «В-70F» представлена на рисунке 27.

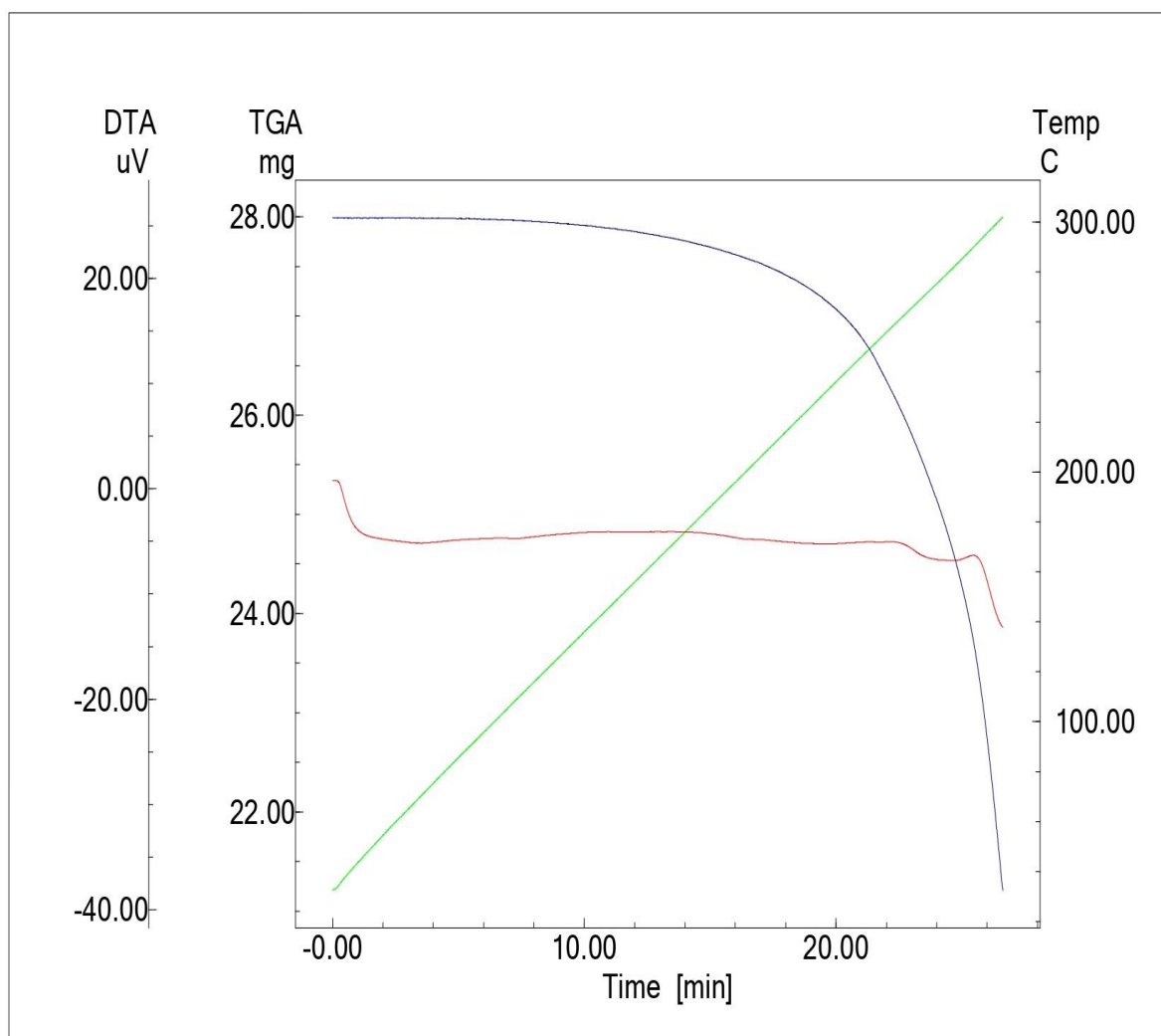


Рисунок 27 – Дериватограмма образца сухого поливинилхлорида Элигран марки «В-70F»

Как видно из представленной дериватограммы, по мере увеличения температуры вплоть до 120 °С, масса анализируемого образца остается постоянной, и только превысив данный порог температуры, начинается ее снижение. Исходя из литературных данных снижение массы при данной температуре связано с процессом деструкции поливинилхлорида с отщеплением молекулы хлороводорода от макромолекулы.

Дериватограмма для образца набухшего поливинилхлорида Элигран марки «В-70F» представлена на рисунке 28.

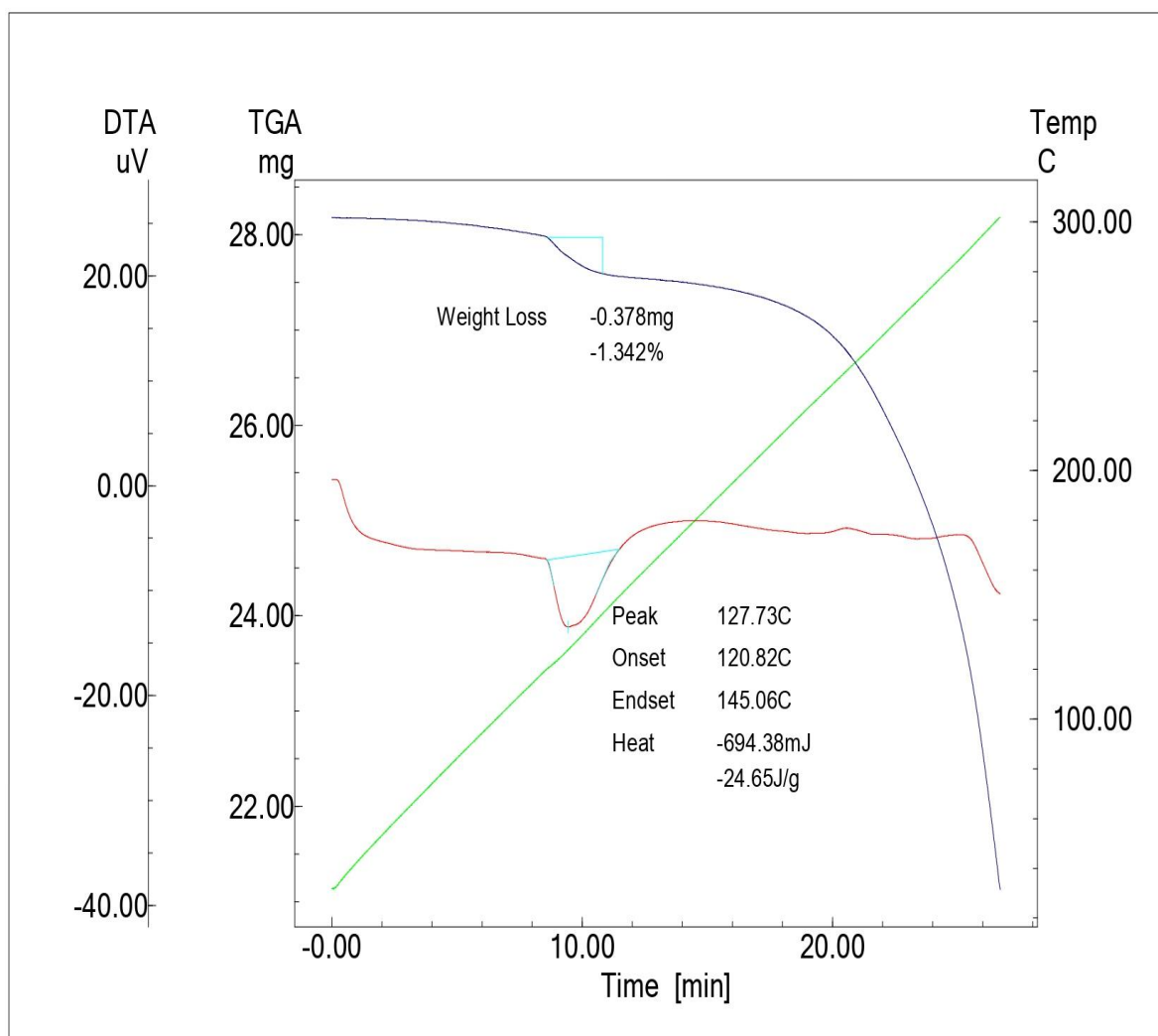


Рисунок 28 – Дериwатограмма образца набухшего поливинилхлорида Элигран марки «В-70F»

Из дериватограммы для набухшего образца поливинилхлорида Элигран марки «В-70F» видно, что снижение массы образца начинается при достижении температуры от 95 °С, которое не наблюдалось для «сухого» образца поливинилхлорида и связано с потерей сорбированной воды. При этом анализируемый образец теряет 0,378 мг или 1,342 % от исходного веса навески, что соответствует данным о содержании влаги в этом образце, полученным методом гравиметрического анализа. Сравнение рисунков 27 и 28 показывает, что появившийся эндотермический пик на рисунке 28 связан с потерей сорбированной воды образцом, далее снижение веса связано с процессом деструкции поливинилхлорида.

На рисунке 29 представлена дериватограмма для образца пленки поливинилхлорида.

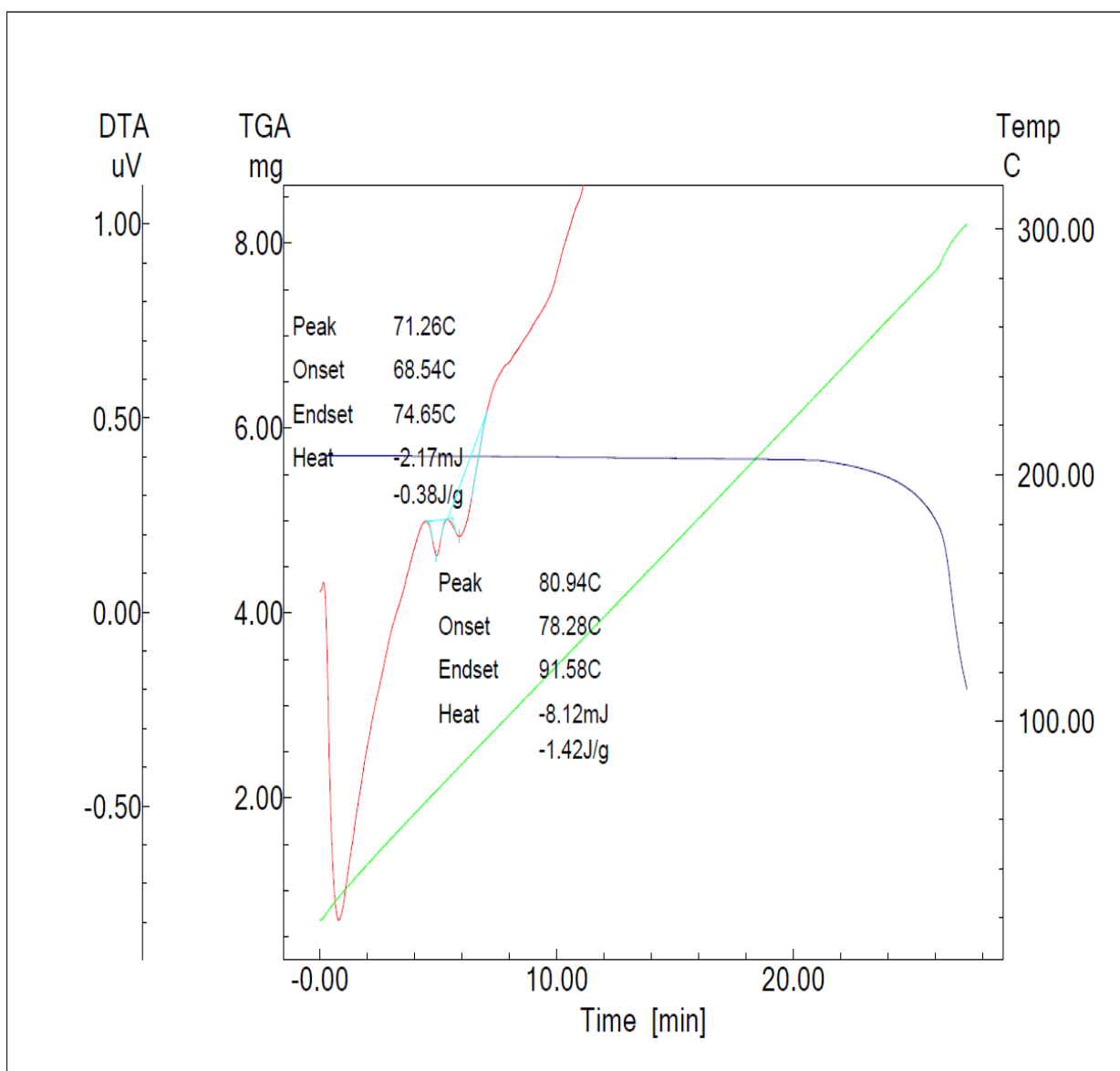


Рисунок 29 – Дериватограмма образца пленки поливинилхлорида

Как видно из представленной дериватограммы, данный материал обладает значительно большей термостойкостью, чем композиция на основе поливинилхлорида Элигран марки «В-70F». Заметная потеря массы наблюдается только при температуре более 180 °С. Воды пленка поливинилхлорида не содержит. Возможно, сорбция воды композиций на

основе поливинилхлорида во многом связана не с полимерным материалом, а с природой использованных наполнителей.

По характеру энергетических пиков видно, что сначала начинается процесс расстеклования материала при температуре около 75 °С.

На рисунке 30 представлена дериватограмма для сухого образца материала на основе полиамида-6,6, используемого на АО «АВТОВАЗ».

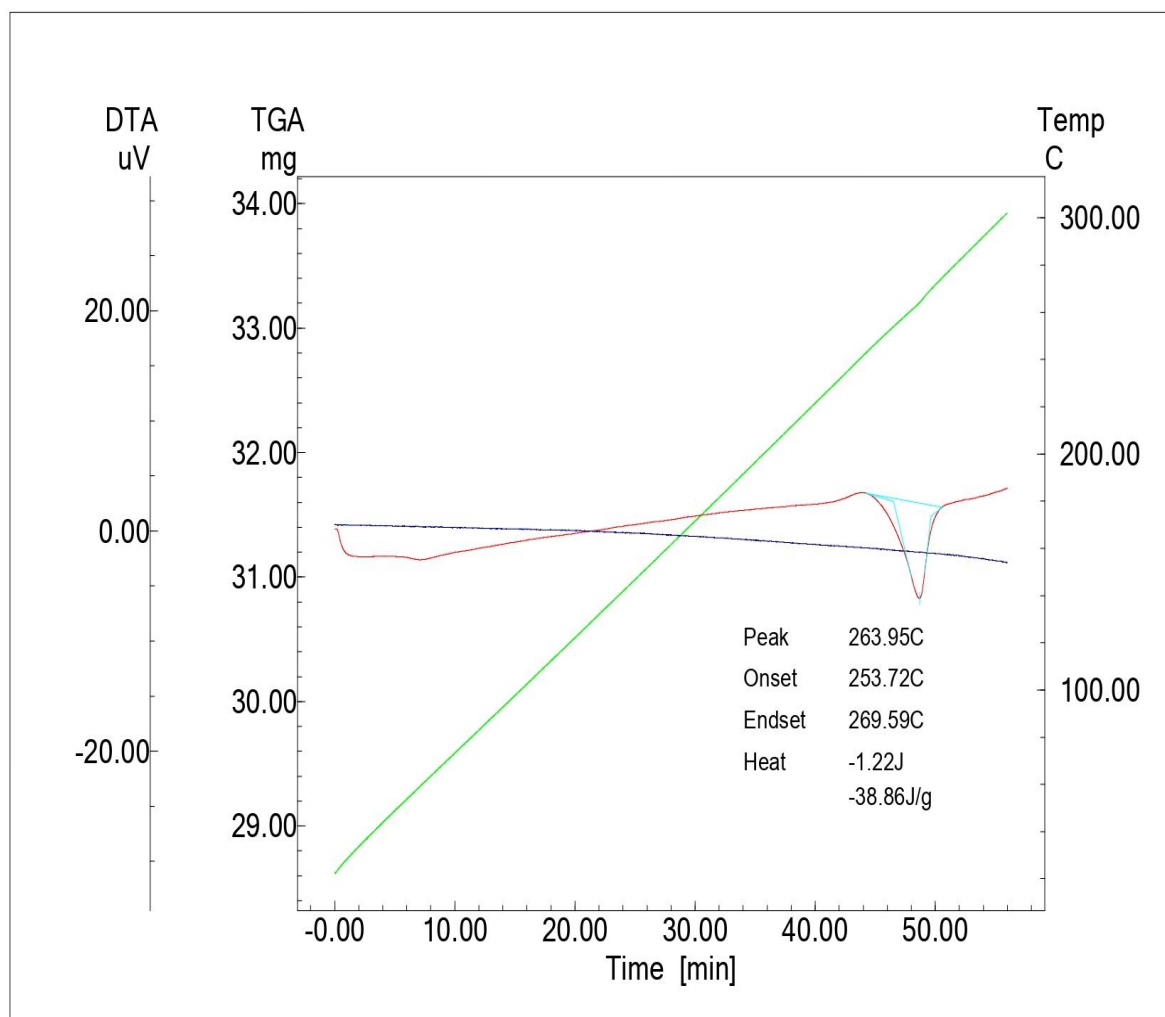


Рисунок 30 – Дериватограмма сухого образца полиамида-6,6 марки «Технамид А СВ 30-ТАФ»

Исходя из полученной дериватограммы видно, что для «сухого» образца полиамида-6,6 характерна незначительная потеря массы, которая начинается

при достижении температур исследования выше 140 °С. Энергетический пик поглощения имеет максимум при температуре порядка 270 °С.

Далее, на рисунке 31, показана дериватограмма для набухшего образца полиамида-6,6.

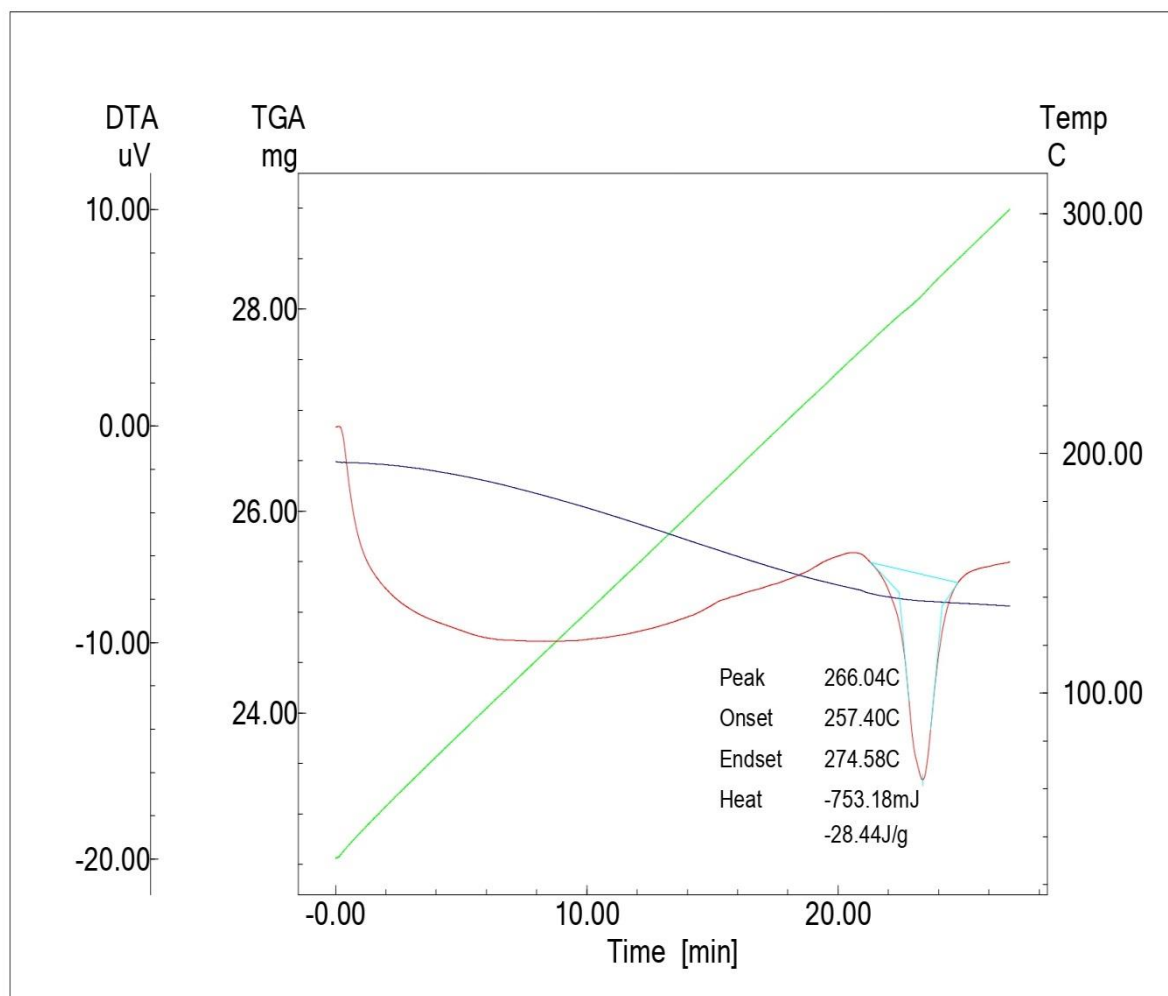


Рисунок 31 – Дериватограмма набухшего образца полиамида-6,6 марки «Технамид А СВ 30-ТАФ»

Из приведенной дериватограммы видно, что изменение массы для набухшего полимера значительно более существенное. Температура, при которой начинается потеря массы, близка к 100 °С и связана с десорбцией воды. Основной пик поглощения энергии фиксируется при температурах 257-274 °С.

На рисунке 32 приведена дериватограмма для образца чистого полиамида-6, полученного с АО «КуйбышевАзот».

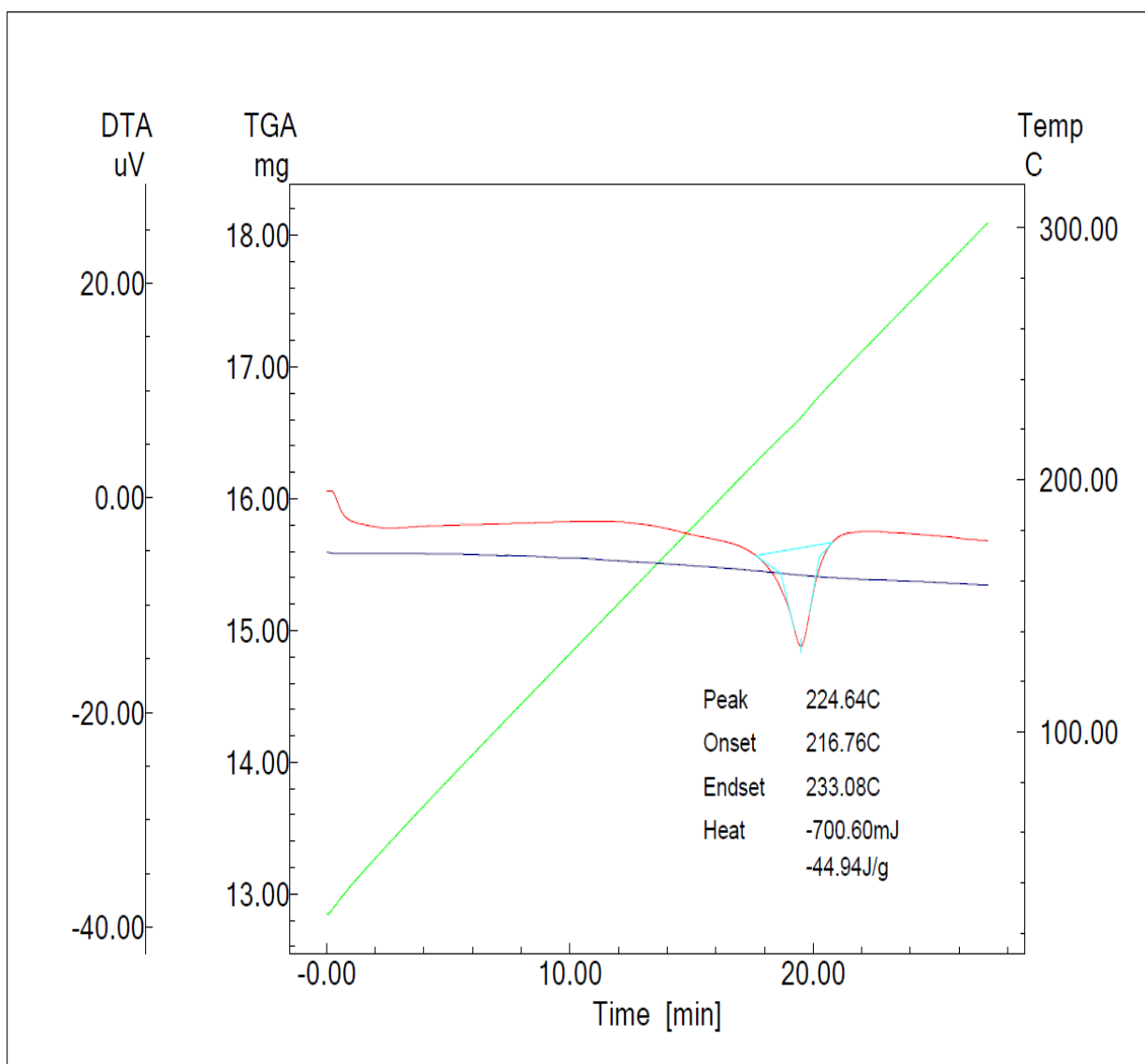


Рисунок 32 – Дериватограмма для образца полиамида-6

Как видно из полученной дериватограммы, сухой образец ненаполненного полиамида-6 имеет схожие характеристики с просушенным полиамидом-6,6. Энергетический пик поглощения находится при температурах 216-233 °С. Основное изменение массы так же, как и для образца сухого полиамида-6,6 незначительно, и начинается при температурах выше 160 °С. Сравнение данных для сухих образцов полиамида-6,6 и полиамида-6

представленных на рисунках 30 и 32 показывает, что изменение массы образцов в данной области температур связано не с потерей влаги, а с термической деструкцией образцов.

Далее рассмотрим дериватограмму полученную для сухого стеклонаполненного полипропилена марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит», представленную на рисунке 33.

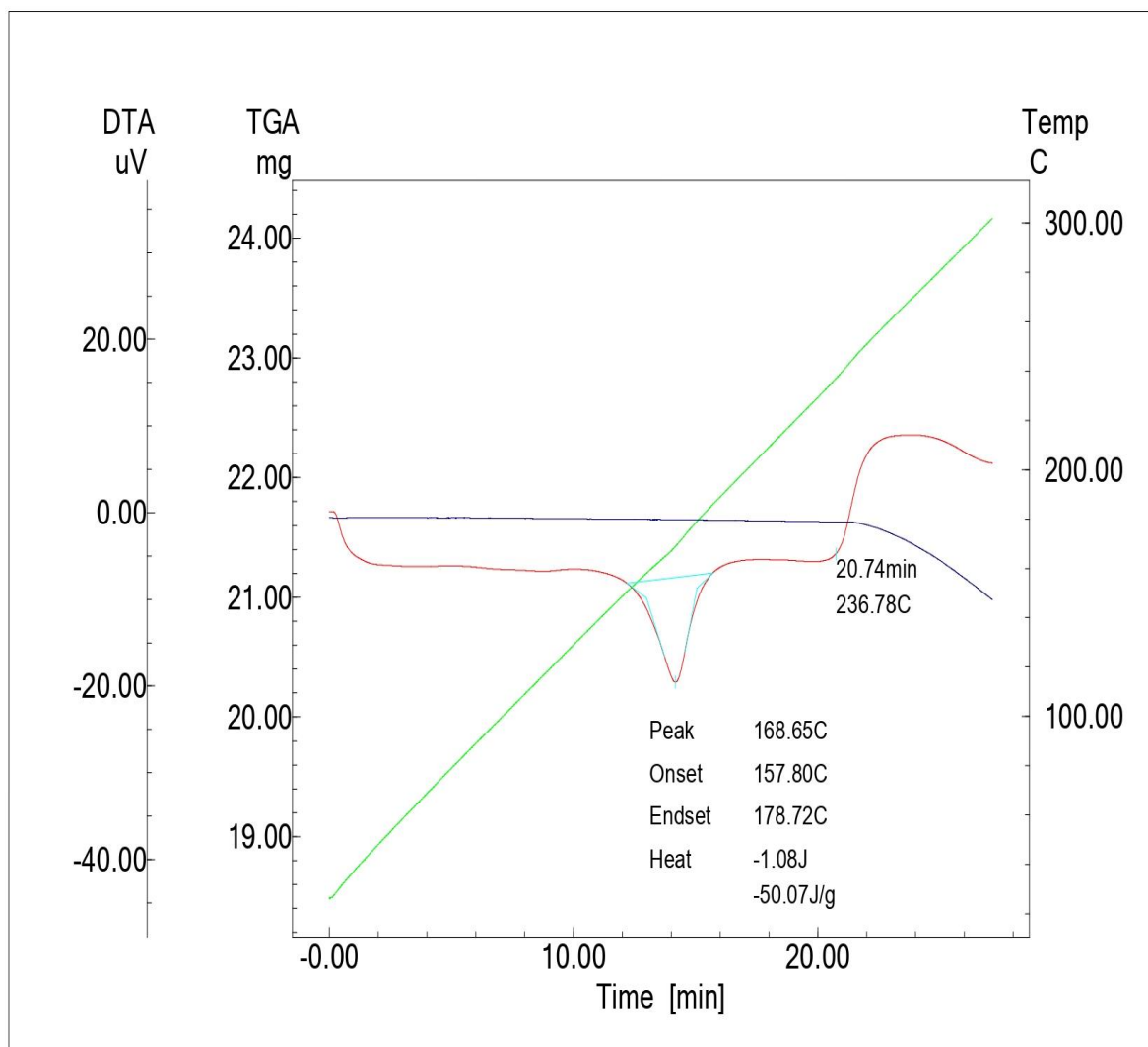


Рисунок 33 – Дериватограмма для сухого полипропилена марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит»

Как видно из графика, масса сухого образца стеклонаполненного полипропилена остается неизменной до тех пор, пока не достигает температур

выше 250 °С. При этом пик энергии находится в интервале температур 157-179 °С, в момент начала процесса плавления образца.

Рассмотрим аналогичный образец стеклонаполненного полипропилена, который находился в среде 100 % влажности в течение 40 суток. Дериватограмма для данного образца представлена на рисунке 34.

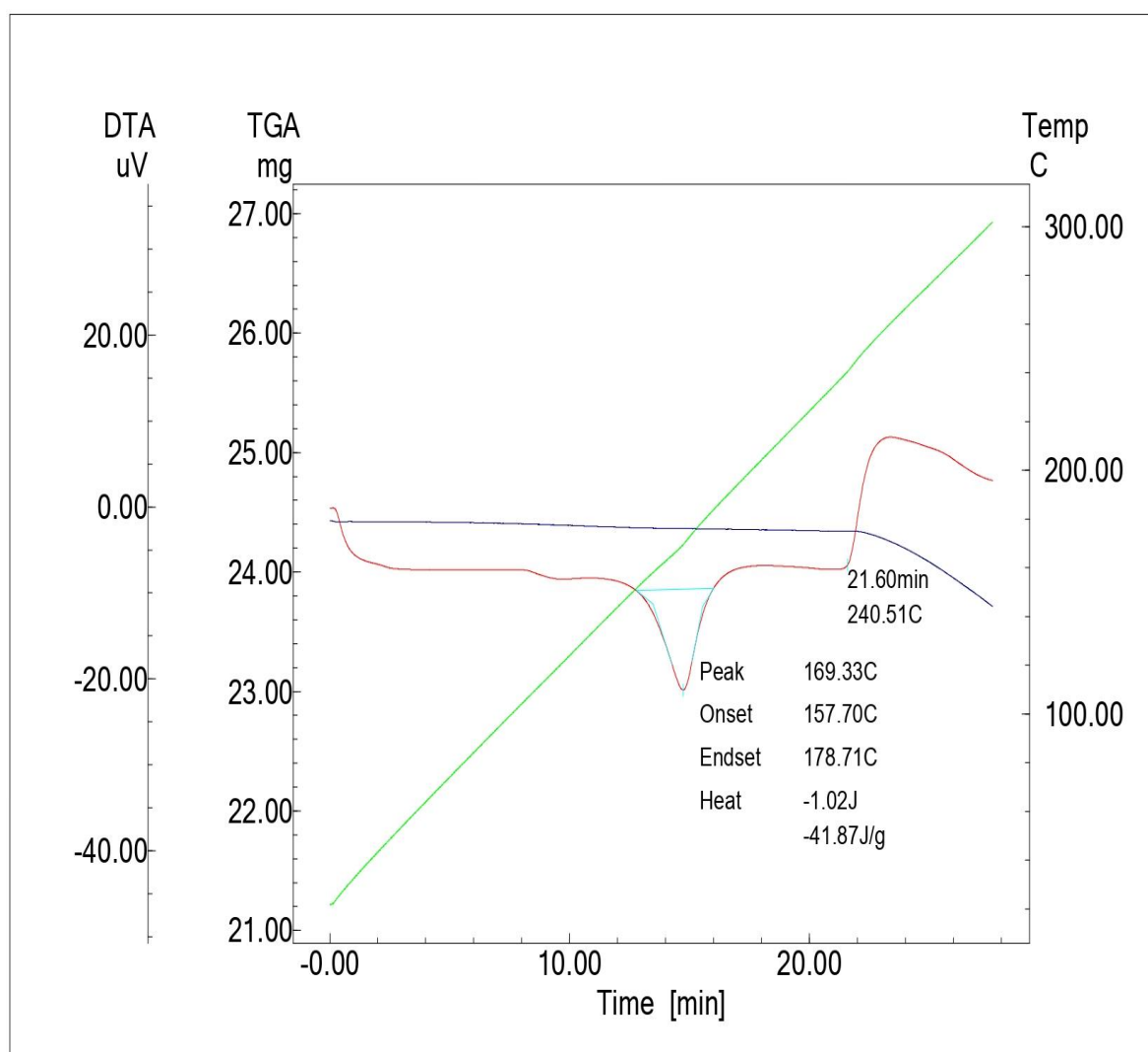


Рисунок 34 – Дериватограмма для набухшего полипропилена марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит»

Из представленной дериватограммы видно, что масса образца при температурах ниже 250 °С остается неизменной, также, как и для сухого образца (рисунок 33). Это указывает на то, что по мере нагревания образцов, потеря массы идет не за счет сорбированной влаги, а за счет процессов

термической деструкции. Следовательно, можно установить, что представленный образец полипропилена практически не сорбирует влагу из окружающей атмосферы, даже в условиях близких к 100 % влажности.

Рассмотрим также дериватограмму образца пленки изотактического полипропилена, которая приведена на рисунке 35.

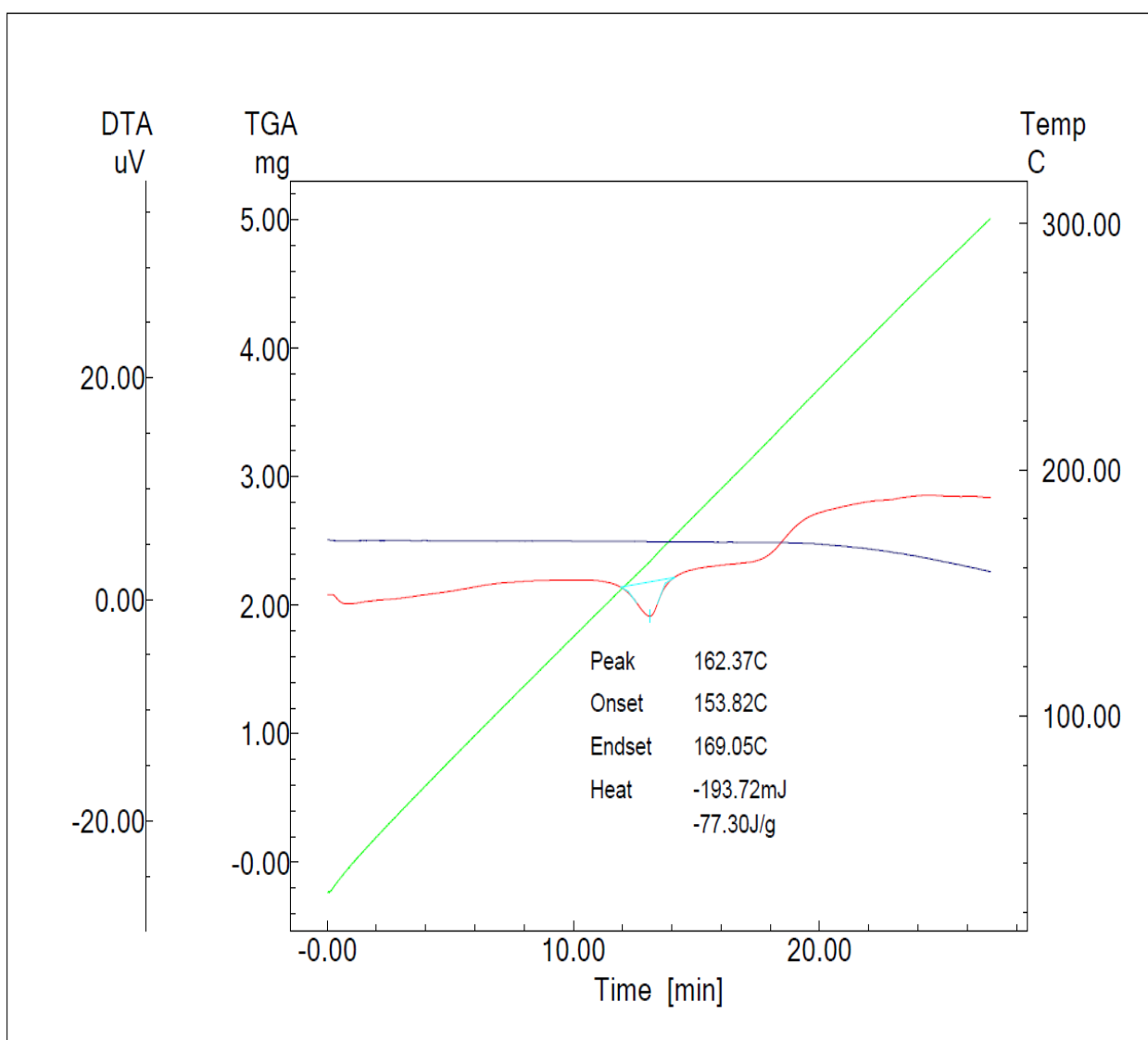


Рисунок 35 – Дериватограмма пленки изотактического полипропилена

Как и ожидалось, дериватограмма для полипропилена изотактического строения имеет аналогичный вид с дериватограммами для сухого и набухшего образцов полипропилена марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит» (рисунки 33, 34). Изменение массы так же, как и для предыдущих образцов

начинается при температурах выше 250 °С, что связано не с процессами потери влаги, а с началом термической деструкции образца.

Выводы по разделу

Таким образом, на основе данных, полученных методами гравиметрии и дифференциального термического анализа можно сделать следующие выводы. Наибольшей сорбционной способностью среди исследуемых материалов обладает образец композиции на основе полиамида-6,6 марки «Технамид А СВ 30-ТАФ». Максимально достигнутая влажность для данного полимерного материала составляет 5,83 %. В условиях близких к атмосфере 100 % влажности, данный полимерный материал сорбирует влагу из газовой фазы с максимальной скоростью 0,30 %/ч, которая достигается через 2 часа выдержки во влажной атмосфере. После достижения максимального значения, скорость сорбции снижается и после 5 часов выдержки составляет 0,10 %/ч. Сравнение данных полученных из дериватограмм для набухшего и сухого образцов полиамида-6,6 марки «Технамид А СВ 30-ТАФ» (рисунки 30, 31) подтверждает, что снижение веса набухшего образца в области температур 95-110 °С связано с потерей воды.

За 960 часов пребывания в предельно влажной среде содержание влаги в поливинилхлориде Элигран марки «В-70F» составило немногим более 2%, причем достичь максимума поглощения и получить равновесное содержание влаги даже за столь долгий промежуток времени так и не удалось. По всей видимости, это связано с достаточно крупным размером частиц полимерной композиции, взятой для исследования.

Максимальная скорость сорбции влаги из газовой фазы для представленной композиции поливинилхлорида была достигнута уже через час нахождения в условиях близких к 100 % влажности и составила 0,047 %/ч, что практически в 6 раз ниже максимальной скорости сорбции композиции полиамида-6,6 марки «Технамид А СВ 30-ТАФ». В дальнейшем, скорость сорбции поливинилхлоридом воды снижается и через 5 часов составляет 0,017 %/ч. Из дериватограмм установлено, что снижение массы набухшего

образца Элигран марки «В-70F» , связанное с потерей воды, начинается при достижении температуры 95 °С. При этом анализируемый набухший образец теряет 0,378 мг или 1,342 % от исходного веса навески, что соответствует данным о содержании влаги в этом образце, полученным методом гравиметрического анализа.

Таким образом, для материалов на основе полиамида-6,6 (композиция марки «Технамид А СВ 30-ТАФ») и поливинилхлорида (композиция Элигран марки «В-70F») процесс сушки является целесообразным даже если материалы находились после сушки более 2 часов на открытом воздухе, так как двух часов достаточно для сорбции влаги из газовой фазы, особенно в теплое время года, когда относительная влажность воздуха высока.

Максимальные скорости сорбции материалов на основе из полипропилена, на несколько порядков ниже максимальных скоростей сорбции материалов на основе из поливинилхлорида и полиамида-6,6. Максимальные скорости сорбции для сополимеров полипропилена с α -олефинами несколько выше скоростей сорбции для гомополимеров полипропилена изотактического строения (рисунки 23, 24). Максимальной скорости сорбции исследуемые образцы полипропилена достигают через час нахождения в условиях близких к 100 % влажности.

Наиболее высокой скоростью сорбции из представленных полипропиленов обладает сополимер пропилен с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411 NR» (содержание талька 20 %). Максимальная скорость сорбции для данной композиции достигается за час выдержки во влажных условиях и составляет 0,0168 %/ч.

По истечении 5 часов выдержки во влажных условиях скорость сорбции снижается до 0,00175 %/ч. Максимальная скорость сорбции для сополимера пропилен с α -олефинами марки «Hostacom TRC 411 ND 14551» (содержание талька 15 %), составляет 0,0128 %/ч. Максимально достигнутая влажность, достигнутая за 960 часов нахождения в условиях 100 % влажности, для образцов на основу сополимеров пропилен немного превышает 0,2 %.

Максимальные скорости сорбции для гомополимеров пропилена достаточно близки и составляют 0,0090 %/ч – для марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит» и 0,0079 %/ч – для марки «Армлен 20-15 АН». Образец на основе изотактического полипропилена – стеклонаполненный материал «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит», практически не сорбирует воду из газовой среды. Максимально достигнутая влажность составляет 0,1448 %.

Данные дериватографического анализа показывают отсутствие изменения массы как у набухшего, так и у сухого образцов в области температур 100 °С, что совпадает с данными полученными гравиметрическим анализом. В связи с этим, можно сделать заключение о том, что сушка данного полимерного материала не является целесообразной, даже при условии хранения материала в условиях повышенной относительной влажности воздуха.

4 Технологическая часть

4.1 Описание технологической схемы

Для того чтобы оценить количество энергии, которое затрачивается на процесс сушки, рассмотрим технологическую схему сушки сырья в бункерной сушилке, применяемую на производстве пластмассовых изделий АО «АВТОВАЗ».

На рисунке 36 представлено типовое устройство бункерной сушилки.

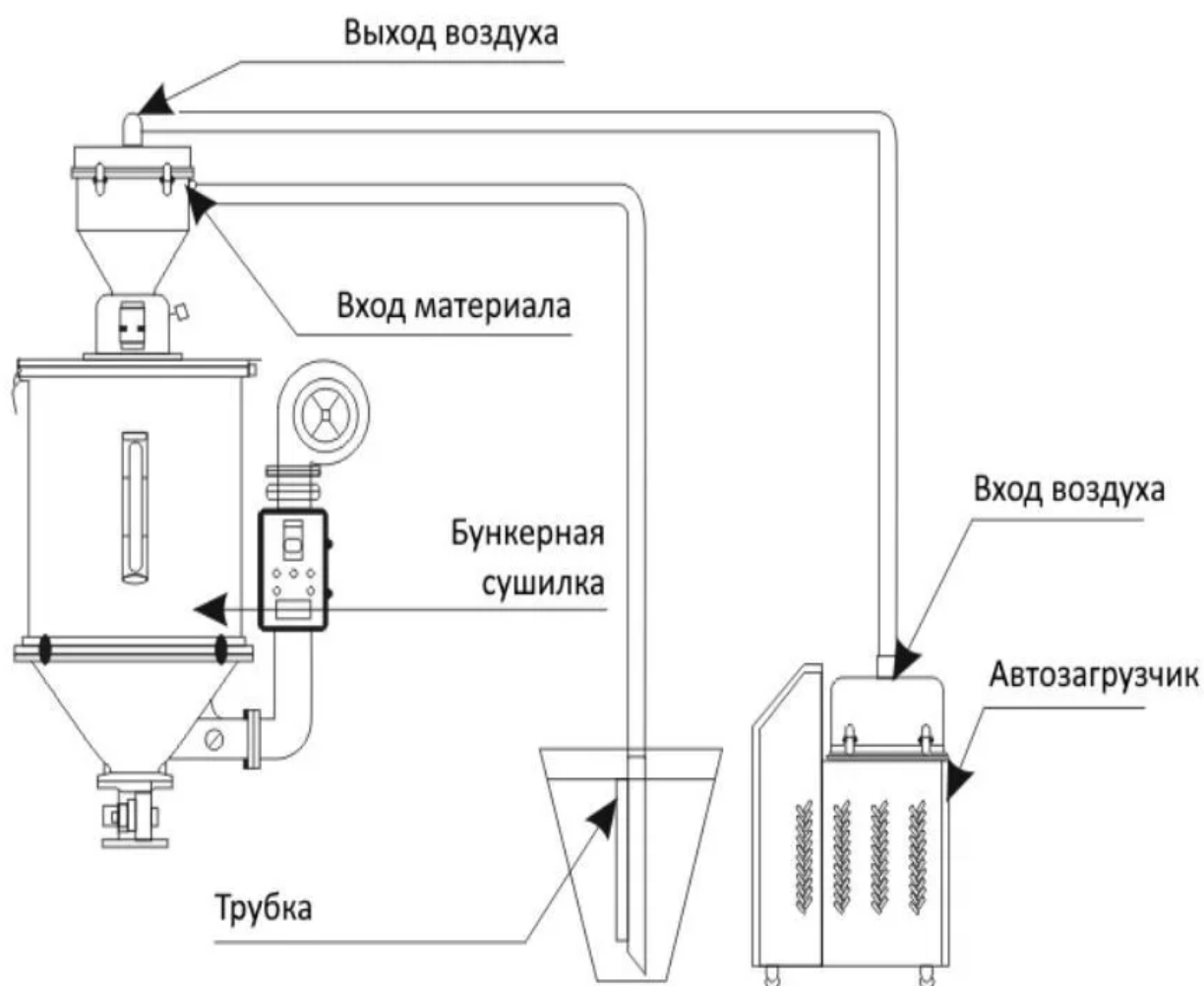


Рисунок 36 – Схема сушки полимеров в бункерной сушилке

Материал, находящийся в разгрузочном бункере, подается в сушилку сверху вниз при помощи вакуумного загрузчика, который подводят к разгрузочному бункеру. В бункере сушилки, горячий воздух подается противотоком поступающему материалу снизу вверх. Нагрев подаваемого воздуха осуществляется за счет блока с нагревательным элементом, который позволяет задать необходимую температуру и время сушки материала, согласно принятым режимам. Отвод влажного воздуха из сушилки осуществляется сверху аппарата. Отработанный влажный воздух поступает на регенерацию силикагелем. Выгрузка материала из бункера сушилки осуществляется из нижней части аппарата, который имеет конусообразное строение. Просушенный материал затем, подается при помощи вакуумного загрузчика (насоса) в машину для литья под давлением или в герметичный бункер.

4.2 Технико-экономический расчет

Исходя из результатов, полученных в ходе проведенных исследований, было установлено, что сушка полимерного материала на основе полипропилена марки «Армлен ПП ТМ 20-ЗУП-897 Антрацит» является нерациональной, так как данный вид материала поглощает влагу в количествах, которые не могут оказать существенного влияния на образование дефектов в ходе процесса переработки. Поэтому, необходимо оценить количество энергии, которое ежегодно затрачивается на сушку данного вида материала на производстве пластмассовых изделий.

Исследуемый материал используется для изготовления номенклатуры изделий, применяемых для автомобиля семейства «Lada Granta». Рассчитаем количество электричества, которое тратится за год в процессе сушки данного материала. В качестве изделий, которые льют под давлением из данного материала, возьмем номенклатуру только не видовых деталей, то есть тех деталей, которые не видны потребителю. Так в таблице 25 представлены все

не видовые детали со значениями их масс, при изготовлении которых процесс сушки сырья будет не задействован.

Таблица 25 – Номенклатура деталей, изготавливаемых из полипропилена марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит»

Наименование детали	Масса детали, кг	Время цикла необходимое для изготовления 1 детали, с	Условное обозначение
Облицовка рычага ручного тормоза	0,170	45,0	x
Внутренняя панель крышки вещевого ящика	0,660	66,0	y
Ручка обивки передней двери правая	0,225	45,0	z
Ручка обивки передней двери левая	0,162	35,4	w
Заглушка обивки передней двери	0,232	55,7	m

Далее, исходя из производственного объема и применяемости каждой из деталей в той или иной комплектации, рассчитаем годовой объем производства для каждой из представленных деталей. Для этого воспользуемся данными о применимости каждой из представленных деталей в комплектациях автомобиля семейства «Lada Granta», которые приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Применяемость деталей в комплектациях

Наименование детали	Применяемость детали в комплектации				
	Granta 2190	Granta 2191	Granta 2192	Granta 2194	З/Ч
Облицовка рычага ручного тормоза	+	+	+	+	+
Внутренняя панель крышки вещевого ящика	+	+	+	+	+
Ручка обивки передней двери правая	+	+	+	+	+
Ручка обивки передней двери левая	+	+	+	+	+
Заглушка обивки передней двери	+	+	+	+	+

Из данных таблицы 26 видно, что каждая из деталей применяется во всех комплектациях семейства автомобилей «Lada Granta», следовательно, годовой

объем производства будет равен сумме объемов производства каждой комплектации.

Так, исходя из производственного плана, на 2024 год необходимо произвести 182000 автомобилей данного семейства. Следовательно, рассчитаем количество материала, которое необходимо для производства данных деталей исходя из заданного плана по формуле (4):

$$m'_i = V_{\text{пр}} \times m_i, \quad (4)$$

где m'_i – количество материала, необходимое для производства детали i ,

кг;

$V_{\text{пр}}$ – объем производства деталей, штук;

m_x – количество материала, необходимое для производства 1 детали, кг.

Подставив данные из таблицы 30 в формулу 4, получим:

$$m'_x = V_{\text{пр}} \times m_x = 182000 \times 0,170 \text{ кг} = 30940 \text{ кг}, \quad (5)$$

$$m'_y = 182000 \times 0,660 \text{ кг} = 120120 \text{ кг}, \quad (6)$$

$$m'_z = 182000 \times 0,225 \text{ кг} = 40950 \text{ кг}, \quad (7)$$

$$m'_w = 182000 \times 0,162 \text{ кг} = 29484 \text{ кг}, \quad (8)$$

$$m'_m = 182000 \times 0,232 \text{ кг} = 42224 \text{ кг}. \quad (9)$$

Тогда получим, что суммарное количество материала, необходимое на производство всех деталей в год составит:

$$m_{\text{год}} = \sum m'_i = 263718 \text{ кг}. \quad (10)$$

Далее, зная насыпную плотность для полипропилена марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит», которая равна $0,55 \text{ кг/дм}^3$, рассчитаем количество материала, которое необходимо загрузить в сушилку, объемом 600 л на 1 цикл просушки:

$$m_{\text{ц}} = V_{\text{с}} \times \rho_{\text{н}} = 600 \text{ дм}^3 \times 0,55 \frac{\text{кг}}{\text{дм}^3} = 330 \text{ кг.} \quad (11)$$

Так как данный материал относится к классу негигроскопичных материалов, то после его просушки, его загружают в герметичный бункер, где материал хранится до момента использования. Рассчитаем количество циклов сушки, которое будет необходимо произвести за год:

$$n_{\text{ц}} = \frac{m_{\text{год}}}{m_{\text{ц}}} = \frac{263718 \text{ кг}}{330 \text{ кг}} = 799,14 \approx 799 \text{ циклов.} \quad (12)$$

Зная, что мощность нагрева для сушилки объемом 600 л равна 22 кВт, а время 1 цикла сушки составляет 2 часа, рассчитаем количество энергии, потребляемое сушилкой в час по формуле 13:

$$E = P \times \tau, \quad (13)$$

где P – электрическая мощность сушилки, кВт;

τ – время 1 цикла сушки, ч.

Подставив все данные в формулу 13, получаем:

$$E_1 = P \times \tau = 22 \text{ кВт} \times 2 \text{ ч} = 44 \frac{\text{кВт}}{\text{ч}}. \quad (14)$$

Следовательно, количество энергии, потребляемое сушилкой за 799 циклов, составит:

$$E = E_1 \times n_{ц} = 44 \frac{\text{кВт}}{\text{ч}} \times 799 = 35156 \frac{\text{кВт}}{\text{ч}} \times 3600 = \quad (15)$$

$$= 126561600 \text{ Дж} = 126,56 \text{ МДж.}$$

Таким образом, получаем, что количество энергии, которое можно сэкономить в год за счет исключения из технологии стадии сушки полипропиленового материала марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит», составляет 126,56 МДж или 126561600 Дж.

4.3 Результаты экспериментального изготовления детали

С целью выявления возможных дефектов внешнего вида на инжекционно-литьевой машине марки JSW J350E-C5 с максимальным усилием запираения равным 350 т/кН из непросушенного материала марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит» была отлита деталь «облицовка рычага ручного тормоза» массой 0,170 кг.

Также для сравнения была взята аналогичная деталь, материал для которой был просушен в бункерной сушилке DRY PLAST 6000 при условиях, приведенных в таблице 27.

Таблица 27 – Технические условия сушки композиции полипропилена «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит»

Время сушки, ч	Температура сушки, °С	Расход воздуха, м ² /кг	Конечная влажность материала, %
2	90	2	≤0,15

Внешний вид полученной детали, в сравнении с деталью, отлитой под давлением из высушенного материала, представлен на рисунке 37.



Рисунок 37 – Результаты экспериментальной отливки деталей

Как видно из представленной фотографии, обе полученные детали имеют однородную поверхность без явных дефектов. Следовательно, то содержание влаги в непросушенном полимерном материале марки «Армлен ПП ТМ 20-ЗУП-897 Антрацит», которое в нашем случае максимально составило 0,1448 %, не влияет на появление дефектов на поверхности изделия.

Выводы по разделу

Таким образом, в данном разделе было рассмотрено основное оборудование для сушки полимерного сырья, а также технологическая схема данного процесса. Исходя из результатов технико-экономического расчета, было выявлено, что при исключении стадии сушки из процесса подготовки полипропилена марки «Армлен ПП ТМ 20-ЗУП-897 Антрацит» годовая экономия энергии составит 126,56 МДж. В результате экспериментальной отливки деталей из непросушенного материала видимых дефектов поверхности не обнаружено.

Заключение

В работе установлены сорбционная способность и скорости сорбции воды из газовой фазы для полимеров различной химической природы и ряда марок композиционных материалов, применяемых на производстве пластмассовых изделий предприятия АО «АВТОВАЗ» с использованием методов гравиметрического анализа и дифференциального термического анализа. Также были рассмотрены основные виды термоэластопластов используемых в автомобилестроении и методы их переработки. Полученные результаты и проведенные расчеты позволяют рационализировать процесс сушки полимерных материалов при подготовке к переработке.

Основными методами исследования являлись гравиметрический анализ и дифференциальный термический анализ полимеров.

Установлено, что полимерные материалы на основе полипропилена, в частности материал «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит», имеют наиболее низкое влагопоглощение и наиболее низкие скорости сорбции влаги из газовой фазы по сравнению с другими исследованными полимерами и композициями на их основе.

Столь низкий уровень поглощения влаги из газовой фазы полимерными материалами на основе изотактического полипропилена и в частности материала «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит», позволяет утверждать, что применение стадии предварительной сушки для данного вида сырья можно исключить из технологического процесса подготовки материала.

Максимальные скорости сорбции для исследованных полимеров и композиций на их основе разной природы достигаются течением одного – двух часов выдержки во влажной среде. Следовательно, если после сушки образец находится более 2 часов на открытом воздухе, то сушка становится бесполезной и не целесообразной, так как полимер снова набирает большое количество влаги, особенно это наблюдается в теплое время года, когда

содержание влаги в воздухе наиболее высокое, при этом скорость сорбции самая максимальная.

Результаты расчетов количества энергии показывают, что при изготовлении номенклатуры не видовых деталей, только исключив сушку полимерного материала марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит», экономия энергии составит в 2024 году 126,56 МДж.

В результате сравнения двух образцов деталей «облицовка рычага ручного тормоза», которые были изготовлены посредством литья под давлением из просушенного и непросушенного полимерного материала марки «Армлен ПП ТМ 20-3УП-897 Антрацит», явных дефектов внешнего вида у полученных деталей обнаружено не было. Следовательно, это позволяет подтвердить, что применение стадии предварительной сушки для данного вида сырья можно исключить из технологического процесса подготовки материала.

Список используемой литературы

1. Roff W. J., Scott J. R. Handbook of common polymers. London. 1972. P. 22-35.
2. Власов С. В., Кандырин Л. Б., Кулезнев В. Н. Основы технологии переработки пластмасс. – М.: Химия. 2004. С. 117-148.
3. Архиреев В. П., Галибеев С. С., Заикин А. Е., Кочнев А. М. Физикохимия полимеров. Казань: «Фэн». 2003. С. 149-152.
4. Малышев Г. А., Езерский А. Н. Основы проектирования и производства деталей из пластмасс в автомобилестроении. – М.: Каучуки и резины, № 6. 1986. С. 59-60.
5. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. – М.: Химия. 1975. С. 140-168.
6. ГОСТ 26996-86. Полипропилен и сополимеры пропилена. Технические условия. - М.: Издательство стандартов. 1988. С. 5-19.
7. De Santis F., Pantani R. Optical properties of polypropylene upon recycling. The scientific world journal. 2013. P.17-21.
8. Кренцель Б. А., Сидорова Л. Г. Полипропилен. – Киев. «Техника». 1964. С. 17-18.
9. Крессер Т. Полипропилен. – М.: Химия. 1963. С. 11-12.
10. Миндлин С. С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. – Л.: Химия. 1973. С. 290-311.
11. Николаев А. Ф. Технология пластических масс. – Л.: Химия. 1977. С. 372-373.
12. Хрулев М. В. Поливинилхлорид. – М.: Химия. 1964. С. 48-50.
13. Зильберман Е. Н. Получение и свойства поливинилхлорида. – М.: Химия. 1968. С. 110-111.
14. ГОСТ 33366.1-2015. Пластмассы. Условные обозначения и сокращения. Часть 1. Основные полимеры и их специальные характеристики. – М.: Стандартинформ. 2017. С. 3-9.

15. ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). – М.: Издательство стандартов. 1981. С. 7-12.
16. Нелсон У. Е. Технология пластмасс на основе полиамидов. – М.: Химия. 1979. С. 255-256.
17. Флойд Д. Полиамиды. Госхимиздат. 1960. С. 42.
18. Ревяко М. М., Прокопчук Н. Р. Технологические основы переработки полимеров. Ученое пособие. – Минск: БГТУ, 2009. С. 115-127.
19. Klein R. Material properties of plastics. Laser welding of plastics. Materials. Processes and industrial applications. 2011. P. 3-9.
20. Ермолаева Е. В., Панов Ю. Т., Чиждова Л. А. Экструзия полимеров и литье под давлением. – М: Юрайт. 2021. С. 29-48.
21. Brammer S., Kerkstra R. Injection molding advanced troubleshooting guide. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. 2021. P. 45-90.
22. Яковлев А. Д. Технология изготовления изделий из пластмасс. – Л.: Химия. 1972. С. 132-151.
23. Singh G., Verma A. A brief review on injection moulding manufacturing process. Elsevier. 2017. P. 4-11.
24. Гурова Т. А. Технический анализ и контроль производства пластмасс. – М.: Высшая школа. 1980. С. 48-53.
25. Акутин М. С., Гарбар М. И., Егорова Н. М. Справочник по пластическим массам. Том 1. – М.: Химия. 1967. С. 215-217.
26. Mujumar A. S., Hasan M. Drying of polymers. 2006. P. 80-82.
27. Vergnaud J. M. Drying of polymeric and solid materials. Berlin. 1991. P. 17-39.
28. Лыков М. В. Сушка в химической промышленности. – М: Химия. 1970. С 299-312.
29. ГОСТ 3956-76. Силикагель технический. Технические условия. - М.: Стандартиформ. 1977. С. 17.
30. Харитоновна Е. П. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии. Методическое пособие. МГУ. 2010. С. 10-14.