

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
кафедра хімії

**Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Наповнювачі і пігменти”**

Лабораторна робота №1

**Виготовлення газонаповненого карбамідо-
формальдегідного пінопласту та визначення його
характеристик**

Методична розробка
проф.д.т.н. Курта С. А.

Івано-Франківськ
2018

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

1. ТЕМА: Виготовлення газонаповненого карбамідо-формальдегідного пінопласту та визначення його характеристик

2. МЕТА: Визначити сумарний вміст карбонатів кальцію та магнію в крейді.

2.1. У результаті проведення практичних (семінарських, лабораторних) занять студенти повинні:

знати

- теоретичні основи застосування основних типів наповнювачів;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методику проведення хімічних експериментів;
- основні фізико-хімічні властивості наповнювачів та способи їх одержання.

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- складати установки для одержання речовин;
- виконувати обчислення за результатами аналізів;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
- виконання лабораторної роботи;
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань ;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (захист лабораторної роботи).

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

3.1. смола КФС, ортофосфатна кислота, алкілбензолсульфатна кислота, дистильована вода.

3.2. пресформи, штангенциркуль.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Способи виготовлення пінопласту

Одержання пінопласту на основі карбамідної смоли може здійснюватися періодичним і неперервним методами.

При одержанні пінопласту періодичним методом піну збивають в циліндричній посудині з допомогою мішалки. В посудину вводять смолу, що

містить розчинений піноутворювач, а в кінці збивання добавляють розбавлений розчин кислого каталізатора.

При неперервному методі вспінюють розчин піноутворювача з каталізатором, а потім вводять розчин карбамідної смоли в готову піну. Перевага другого способу в тому, що використовують сильно розбавлену кислоту, і тому не проходить підкислення смоли, що сприяє збільшенню однорідності і стабільності піни.

Неперервним способом пінопласт одержують в циліндричному вертикальному бункері, що містить швидко обертаючу мішалку.

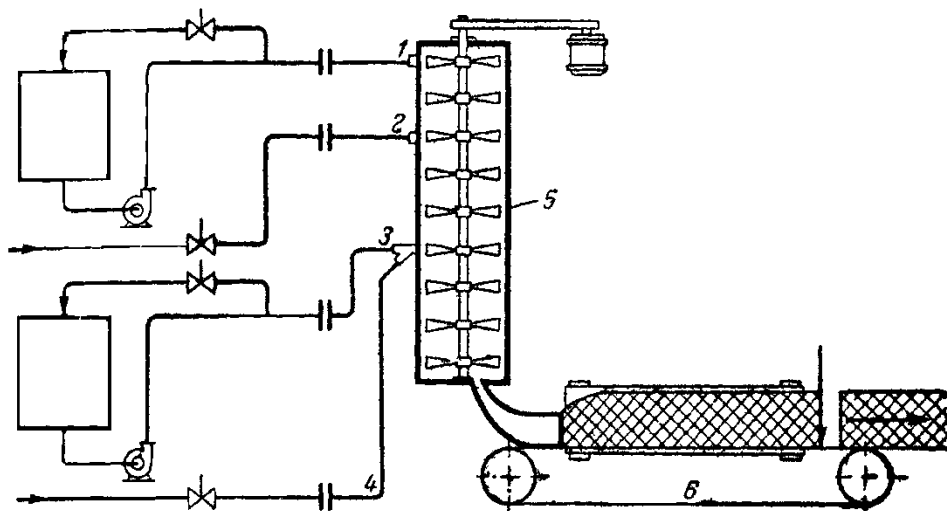


Рис. 1. Схема обладнання для неперервного виробництва пінопласту на основі карбамідної смоли:

1 – трубопровід для подачі суміші води, кислоти і піноутворювача; 2 – повітропровід; 3 – трубопровід розчину карбамідної смоли; 4 – трубопровід води – розчинника; 5 – бункер – мішалка; 6 – стрічковий транспортер.

Сировина поступає в циліндр через чотири трубопроводи. Спочатку вводять розчин кислоти і піноутворювача (трубопровід 1). По трубопроводу 2 під тиском подається така ж кількість повітря, яке потрібно для одержання даного об'єму піни. Піна подається повітрям і лопастями мішалки вниз в напрямку випуску. По трубопроводу 3 в піну вводять 40% розчин карбамідної смоли. Проходить швидко перемішування, причому смола рівномірно

розтікається по плівці піни – стіни реактора. Розчин карбамідної смоли у випадку необхідності мож розбавити водою, яка подається по трубопроводі 4.

Смола знаходиться в апараті протягом 3 – 4 хв; рН підкисленої смоли становить 1,8 – 2,0. Піна під підвищеним тиском виводиться із посудини через вузьку щілину внизу (або вверху) і потім у вихідному соплі формується в куски прямокутної форми. Із сопла пінопласт може вигружатися безпосередньо у форми або на транспортер. Потім пінопласт ріжуть на блоки потрібної довжини, які залишаються на 2 – 3 год. для кінцевого затвердження. В цей час із смоли виділяється надлишок води і формальдегіду.

Після затвердіння блоки поміщають в сушку. Пінопласт сушиться протягом 3 – 5 діб залежно від товщини блоку.

Вигідніше одержати пінопласт безпосередньо на місці його використання. Для цієї мети сконструйовано спеціальне переносне пристосування.

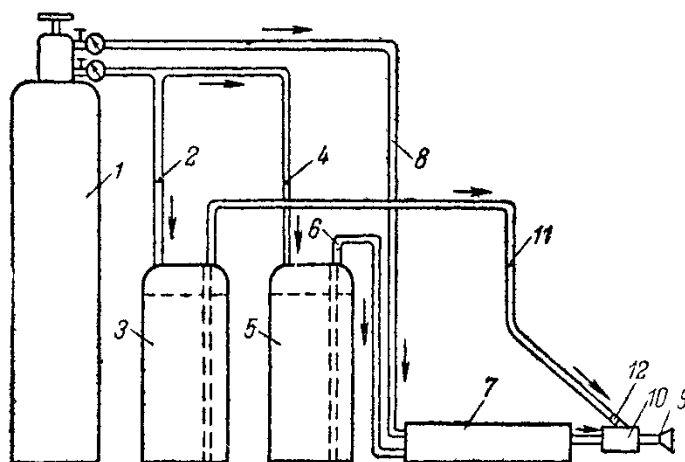


Рис. 2Схема переносного апарату для одержання пінопласту:

1 – балон із стисненим повітрям (або компресом); 2,4,6,8,11 – трубопроводи; 3 – бункер з розчином смоли; 5 – бункер з розчином піноутворювача; 7 – пістолет; 9 – сопло; 10 – змішувальна камера; 12 – змішувальне сопло.

Повітря із балону 1 під тиском $4,5 \text{ кгс/см}^2$ через трубопроводи 2 і 4 подається в напірні баки 3 з розчином смоли і 5 з кислим затверджувачем.

Затверджувач через трубопровід 6 поступає в пістолет 7 де піниться разом зі вспінювачем, і під тиском повітря, введеного по трубопроводі 8, і поступає в камеру 10, куда через сопло 12 по трубопроводу 11 вводиться карбамідна смола. Обидва компоненти добре перемішуються, виводяться зовні через сопло 9, сполучене з апаратом еластичним каучуковим шлангом, і наносяться на виріб, після чого протягом декількох хвилин смола затверджується.

Виготовлення пористого матеріалу «Міпора» на основі карбамідоформальдегідного олігомеру

Пінопласт "Міпора" на основі карбамідоформальдегідного олігомера виготовляють у вигляді блоків і плит. Головна перевага міпори – легкість (більш ніж в 10 разів легша за корок), низька теплопровідність (в два рази менша теплопровідності корка), стійкість до горіння.

Міпора має замкнену будову пор, які заповнені повітрям. При малій величині пор передача тепла конвекцією дуже затруднена, що дозволяє використовувати міпору для ізоляції стінок холодильних установок, сховищ для рідкого кисню, вагонів. Міпора добре поглинає звук, тому вона використовується для створення доброї акустики в театрах, аудиторіях, для звукоізоляції житлових приміщень.

Технологічний процес виробництва міпори складається з таких стадій: приготування конденсаційного розчину, приготування піноутворюючого розчину, утворення піни, її затвердження і сушка. Для зниження крихкості додають пластифікатор – гліцерин. Як піноутворювач використовують Е-30 (суміш натрієвих солей алкілсульфонатів загальної формули $R-SO_3Na$, де R – алкіл $C_{11}-C_{18}$), стабілізатором піни є резорцин, каталізатором затвердження – фосфорна кислота, яка надає також стійкості до корозії і вогнестійкості.

Міпора стійка до корозії, але не водостійка, тому її зазвичай захищають водонепроникною оболонкою (на основі полікапроаміда).

5. ХІД РОБОТИ

Синтез карбамідоформальдегідного олігомера. В тригорлу колбу вносять карбамід, гліцеринб і формалін, попередньо підлужнений 0,1 н розчином гідроксиду натрію до рН 5,8-6. Реакційну суміш 2,5 години нагрівають зі зворотнім холодильником при перемішуванні на водяній бані при 90-95°C, після чого вміст нейтралізують 0,1 н розчином гідроксиду натрію. Отримана реакційна суміш є в'язкою рідиною.

Одержання піноутворюючого розчину. Для отримання піни в фарфоровий стакан місткістю 1 л вносять фосфорну кислоту, резорцин, алкілсульфо кислоту, 26 мл дистильованої води і перемішують компоненти до отримання однорідного розчину. Далі збивають піну до тих пір, поки вона на набере стійкості, з допомогою мішалки з швидкістю обертання 350 об/хв.

Одержання пінопласту. В стакан з піною швидко вливають отриманий полімер і 25 мл води, сильно збивають суміш впродовж 10 хв. Переносять піну у формочку, попередньо приготовлену з паперу чи картону. Впродовж 1,5-2 годин при кімнатній температурі відбувається затвердження піни. Затверджений пінопласт виймають з форми і сушать 4 доби, поступово піднімаючи температуру від 40 до 60°C. Під час затвердження і сушіння об'єм пінопласта зменшується на 20%. Він являє собою білий, крихкий, пористий матеріал.

Норми витрати сировини і орієнтовна вартість 1м³ КФП

№	Компонент	Витрати, кг	Ціна за 1 кг, \$	Сума всього, \$	Вміст всіх складових, %	Вміст складових без КФС, %
1	Смола КФС	20	0,35	7	44,4	-
2	Ортофосфорна кислота	0,4	0,65	0,26	0,89	1,6
3	Піноутворювач АБСК	0,1	1,35	0,14	0,22	0,4
4	Вода	24,5	-	-	45,5	98
5	Разом:			7,4	100	100

Визначення усадки пінопластів.

Для визначення усадки та додаткової усадки термопластів використовують зразки, форма і розмір яких вказані в таблиці. Допускається визначення усадки і додаткової усадки на зразках інших форм і розмірів.

Тип зразка	Форма зразка	Довжина або діаметр
1	брусок	120±2
2	брусок	120±2
3	брусок	80 ± 2
4	брусок	50 ± 1
5	диск	50 ± 1
6	пластина	60 ± 1
7	пластина	-

Дослідження проводять не менше ніж на трьох зразках, отриманих послідовним формуванням в одному і тому ж гнізді пресформи.

6. ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ

Усадку у відсотках визначають за формулою

$$MS = \frac{L_0 - L_1}{L_1} 100\%$$

L_0 – розмір форми, мм.

L_1 – розмір зразка, мм

Додаткову усадку визначають за формулою

$$MS = \frac{L_1 - L_2}{L_1} 100\%$$

L_0 – розмір зразка перед термообробкою, мм.

L_1 – розмір зразка після термообробки, мм.

Питання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте типи мінеральних дисперсних наповнювачів.
2. Недоліки та переваги кальцій карбонату як наповнювача.
3. Типи кальцій карбонату в залежності від способу його добування.

4. Охарактеризуйте способи отримання та сфери застосування осажденного кальцій карбонату.

5. Охарактеризуйте метод рекарбонізації.

Список використаних джерел

1. Курта С. А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання: навчальний посібник. С.А. Курта, І. Ф. Миронюк.- Івано-Франківськ: Видавництво «Плай», 302 с.

2. Кац Г. С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г. С. Кац, Д. В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 736 с

3. Perre J. H. Chemical Engineers, Handbook. McGraw-Hill, New York, 1975.

4. Lange N. A. Handbook of Chemistry, 10th Edition, McGraw-Hill, New York, 1967.

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
кафедра хімії

**Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Наповнювачі і пігменти”**

Лабораторна робота №2

Мінеральні дисперсні наповнювачі

Методична розробка
проф.д.т.н. Курта С. А.

Івано-Франківськ
2018

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

1. ТЕМА: Мінеральні дисперсні наповнювачі

2. МЕТА: Визначити сумарний вміст карбонатів кальцію та магнію в крейді.

2.1. У результаті проведення практичних (семінарських, лабораторних) занять студенти повинні:

знати

- теоретичні основи застосування основних типів наповнювачів;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методику проведення хімічних експериментів;
- основні фізико-хімічні властивості наповнювачів та способи їх одержання.

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- складати установки для одержання речовин;
- виконувати обчислення за результатами аналізів;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
- виконання лабораторної роботи;
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань ;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (захист лабораторної роботи).

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

3.1. крейда, р-н HCl (1:1), 25% р-н NH₃, еріохром чорний кристалічний, 0,05 М р-н трилону Б, аміачно-хлоридний буферний р-н;

3.2. склянки на 150-200 та 300 см³, мірна колба на 250 см³, фільтрувальний папір, лійка, бюретка.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Кальцій карбонат (CaCO₃) знаходить широке застосування як наповнювач полімерних композиційних матеріалів завдяки ряду цінних властивостей, з яких необхідно відзначити такі як низька вартість, нетоксичність, нешкідливість, відсутність запаху, білий колір і низький показник заломлення, що дозволяє легко регулювати забарвлення полімерних матеріалів, низька твердість (для стандартних продуктів вона дорівнює 3 за шкалою твердості за Мосом), відсутність кристалізаційної води, великі запаси природної сировини, широкий

інтервал розмірів частинок усіх відомих дисперсних наповнювачів, простота регулювання розподілу частинок за розмірами, що дозволяє одержувати оптимальну упаковку частинок у різних полімерних системах, можливість нанесення покриття на поверхню частинок наповнювача для поліпшення властивостей реологій розплавів полімерних композицій, причому покриття легко наносяться на сухий порошок при використуванні високопродуктивних змішувачів, легкість розподілення частинок наповнювача в більшості полімерів і здатність полегшувати введення інших інгредієнтів композицій, здатність очищати поверхню технологічного оснащення в процесі переробки композицій на його основі, здатність нейтралізувати кислоти й надавати вторинний стабілізуючий ефект на композиції на основі ПВХ унаслідок нейтралізації іонів хлору, здатність зменшувати усадку при формуванні й затвердінні, наприклад, поліефірних прес-композицій, наповнених скляним волокном, відносно низька жорсткість полімерних матеріалів на його основі навіть при високих ступенях наповнення (іноді це може виявитися недоліком), стабільність властивостей у широкому інтервалі температур (кальцій карбонат розкладається з утворенням оксиду кальцію (CaO), діоксиду вуглецю (CO₂) при температурах близько 800–900°C).

Полярність і висока реакційна здатність карбонату кальцію зумовлює ряд його недоліків при використуванні як наповнювача полімерних композиційних матеріалів:

- виділення діоксиду вуглецю й утворення розчинних солей при дії кислот, хоча матеріали на основі епоксидних і поліефірних зв'язуючих, достатньо кислотостійкі;

- окришування поліетилену й полістиролу при наповненні (для зменшення крихкості поліетиленових композицій можна використувати еластичні співполімери етилену, подавати поліетилену розгалужену будову, застосовувати апретиви та інші спеціальні покриття на поверхні частинок, а для зниження крихкості композицій полістиролів використувати удароміцний полістирол);

- слабкий підсилюючий ефект порівняно з іншими наповнювачами внаслідок тригональної кристалічної структури;

- нижча жорсткість, модуль пружності при вигині й деформаційна теплостійкість поліпропілену, наповненого CaCO₃, у порівнянні з аналогічними матеріалами, наповненими тальком або азбестом (поліпропілен, наповнений карбонатом кальцію, володіє більш високою стійкістю до ударних навантажень, що зумовлено міцнішим адгезійним зчепленням по межі розділу полімер – наповнювач);

- необхідність додаткової термообробки при виготовленні матеріалів, до яких ставляться підвищені вимоги щодо вологостійкості, оскільки вміст води навіть в обчищеному карбонаті кальцію звичайно складає 0,06–0,20 %.

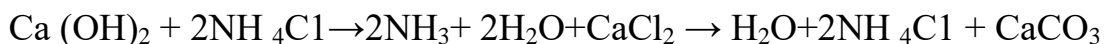
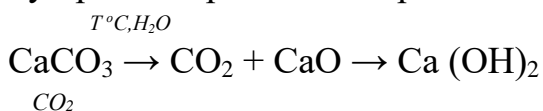
Кальцій карбонат вигідно відрізняється від інших широко поширених наповнювачів, таких як глина, тальк, кремнезем, силікати й азбест, які часто мають темний колір і більш високу жорсткість, а також силікатів і глин, які містять кристалізаційну або гідратаційну воду. Отримання прожареної глини, що не містить гідратаційної води, вимагає додаткових витрат, що здорожує вартість готового продукту. Очищений кальцій карбонат являє собою дешевий порошковий наповнювач без домішок, м'який, білий, запаси якого нині практично невичерпні, він забезпечує збереження еластичності композицій на основі пластифікованого ПВХ і підвищення жорсткості та якості поверхні поліефірних склопластиків.

Класифікують кальцій карбонат в основному за способом його одержання: *-неочищений мінеральний кальцій карбонат (крупнозернистий)* використовують у виробництві килимових підкладок зі спіненого ПВХ і недорогих облицювальних плиток для підлоги темних тонів, Процес отримання крупнозернистого карбонату кальцію відносно простий і включає операції подрібнення і тонкого помелу з подальшим фракціонуванням – відділенням частинок з розмірами, що перевищують допустимі межі, за допомогою центрифуги або дефлектора;

-осаджений кальцій карбонат У 1884 р. бельгієць Ернест Солвей запропонував одержувати карбонат натрію (соду) за такою схемою:

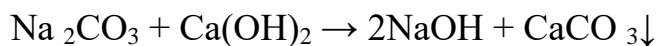


Кальцій карбонат у цьому процесі проходить через такі перетворення:

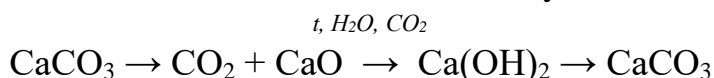


При цьому природний кальцій карбонат є початковим продуктом, а той, що випадає в осад у процесі отримання карбонату натрію, побічним. Зазначені технологічні реакції протікають при осадженні карбонату кальцію в процесі отримання натрію гідроксиду і при отриманні карбонату кальцію методом переосадження, які описані нижче. Кількість карбонату кальцію, що осаджується у процесі одержання карбонату натрію, визначається об'ємом виробництва основного продукту (Na_2CO_3). Кальцій карбонат, що випав в осад, промивають водою для видалення розчинених солей, висушують і розтирають у тонкий порошок. Розміри частинок можна регулювати, змінюючи умови осадження: температуру, концентрацію, швидкість. При цьому частинки можуть змінюватися від 0,03–0,05 мкм до 8–10 мкм, залежно від умов осадження. Це є дорогий метод отримання карбонату кальцію і застосовується він як наповнювач полімерних матеріалів спеціального призначення, коли до дисперсного наповнювача ставлять підвищені вимоги щодо чистоти, мікродисперсності,

однорідності частинок за розміром та кольором (білизна). -кальцій карбонат, осаджений у процесі отримання натрію гідроксиду. З 1940 р. гідроксид натрію одержують, головним чином, електролітичним методом. Описаний у цьому розділі процес отримання натрій гідроксиду з вапна й соди, знаходить нині обмежене застосування. За цим способом початковий кальцій карбонат нагрівають до утворення оксиду кальцію, обробляють водою і до отриманого гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ додають карбонат натрію:



- кальцій карбонат, отриманий методом рекарбонізації. Початковий кальцій карбонат прожарюють до утворення оксиду кальцію й діоксиду вуглецю. Потім оксид кальцію обробляють водою для отримання гідроксиду кальцію, який, у свою чергу, реагує з тим, що виділився діоксидом вуглецю:



Кінцевим продуктом цього процесу є арагоніт – кристалічна модифікація CaCO_3 , що має більшу густину в порівнянні з карбонатом кальцію. Середній розмір частинок карбонату кальцію, отриманого методом рекарбонізації, знаходиться в межах 0,2–2,0 мкм.

Таблиця 1

Хімічний склад марок карбонату кальцію, що використовуються в контактi з харчовими продуктами

Вміст, %	Подрібнений вапняк (крейда)	Осаджена крейда
CaCO ₃ після сушки	≥94,0	≥98,0
Втрати при сушінні	≥2,0	≥2,0
Солі магнію та лужних металів	≤3,5	≤1,0
Нерозчинні в кислотах сполуки	≤2,5	≤0,2
Фториди	≤0,005	≤0,004
Важкі метали	≤0,004	≤0,003
Миш'як	≤0,00005	≤0,0003

Фізичні властивості карбонату кальцію. Кальцію карбонат як наповнювач полімерних матеріалів володіє такими найважливішими властивостями:

1. Показник заломлення CaCO_3 близький до показника заломлення більшості полімерів та їх пластифікаторів і дозволяє одержувати полімерні матеріали практично будь-якого кольору.

2. CaCO_3 легко вступає в реакцію з кислотами, будучи, таким чином, додатковим стабілізатором наповненого ПВХ.

3. Нешкідливість при високій чистоті, що дає змогу одержувати матеріали, дозволені до вживання в контакті з харчовими продуктами Управлінням з контролю за якістю харчових продуктів, медикаментів і косметичних засобів при Міністерстві торгівлі США й Фармакопеєю США.

4. Стійкість при температурах до 550 °С.

5. Широкий діапазон варіювання розмірів частинок і розподілу частинок за розмірами.

6. Легкість нанесення на поверхню частинок різних поверхонь для поліпшення властивостей реологій наповнених полімерних композицій.

7. Уповільнення димовиділення й інгібування процесу горіння композицій на основі ПВХ.

Використання карбонату кальцію. Очищений кальцій карбонат широко використовується як дисперсний наповнювач для еластичного ПВХ, пластизолів і поліефірних зв'язуючих у виробництві склопластиків, прескомпозиційних матеріалів, які застосовуються в суднобудуванні, для нанесення електроізоляції на дріт методом екструзії. Композиції на основі жорсткого ПВХ широко використовуються для виробництва труб різного призначення. Кальцій карбонат застосовують і як дисперсний наповнювач поліетилену високої та низької густини, дисперсний наповнювач епоксидних і фенолформальдегідних смол, а також у виробництві пінополіуретанів, де його частинки виступають у ролі центрів піноутворення.

5. ХІД РОБОТИ

Наважку крейди масою 1 г поміщають в стакан місткістю 150-200 см³, змочують 10-15 см³ води і поступово невеликими порціями приливають розведену 1:1 соляну кислоту до припинення виділення діоксиду вуглецю. Потім приливають ще 3-5 см³ розбавленої 1:1 соляної кислоти і кип'ятять розчин на протязі 3-5 хвилин.

Отриманий розчин відфільтровують в мірну колбу місткістю 250 см³, осад на фільтрі промивають 5-6 разів водою. Фільтрат охолоджують, доводять водою до мітки і перемішують.

В стакан місткістю 300 см³ відбирають аліквотну частину розчину об'ємом 50 см³, приливають 10 см³ 25%-го розчину аміаку, додають на кінчику шпателя індикатор еріохром чорний і титрують розчином трилоном Б до зміни забарвлення розчину з яскраво-малинового на стійке яскраво-синє.

Для аналізу можна замість 25%-го р-ну аміаку з еріохромом чорним використовувати буферний розчин з індикатором хроїои темно-синім.

6. ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ

Сумарну масову частку карбонатів кальцію та магнію в перерахунку на кальцій карбонат X (%) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{V \cdot T \cdot V1 \cdot 100}{V2 \cdot m};$$

де V - об'єм розчину трилону Б, який використаний на титрування суми кальцій та магній карбонатів, см^3 ;

T - титр розчину трилону Б, $\text{г} / \text{см}^3$;

V_1 - об'єм вихідного розчину, см^3 ;

V_2 - об'єм аліквотної частини розчину, см^3 ;

m - маса наважки проби, г .

Виконують три паралельні титрування і обчислюють середнє значення сумарної масової частки карбонатів у крейді.

Питання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте типи мінеральних дисперсних наповнювачів.
2. Недоліки та переваги кальцій карбонату як наповнювача.
3. Типи кальцій карбонату в залежності від способу його добування.
4. Охарактеризуйте способи отримання та сфери застосування осадженого кальцій карбонату.
5. Охарактеризуйте метод рекарбонізації.

Список використаних джерел

1. Курта С. А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання: навчальний посібник. С.А. Курта, І. Ф. Миронюк.- Івано-Франківськ: Видавництво «Плай», 302 с.
2. Кац Г. С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г. С. Кац, Д. В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 736 с
3. Perre J. H. Chemical Engineers, Handbook. McGraw-Hill, New York, 1975.
4. Lange N. A. Handbook of Chemistry, 10th Edition, McGraw-Hill, New York, 1967.
5. ГОСТ 21138.5 – 78. Мел. Методи анализа.

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
кафедра хімії

**Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Наповнювачі і пігменти”**

Лабораторна робота № 3

Емульсійні поліролі

Методична розробка
проф., д.т.н. Курти С.А. та

Івано-Франківськ

2018

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

1. ТЕМА: Емульсійні поліролі

2. МЕТА: синтезувати емульсійний поліроль та вивчити його властивості.

2.1. У результаті проведення практичних (семінарських, лабораторних) занять студенти повинні:

знати

- теоретичні основи застосування основних типів наповнювачів;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методику проведення хімічних експериментів;
- основні фізико-хімічні властивості наповнювачів та способи їх одержання.

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- складати установки для одержання речовин;
- виконувати обчислення за результатами аналізів;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
- виконання лабораторної роботи;
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань ;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (захист лабораторної роботи).
-

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

3.1. Віск, поліметилсилоксан і МАС-200, уайт-спірит, моно етанол амін, ріпакова олія, трансформаторне масло, поліакрил амід, аеросил.

3.2. Круглодонна тригорла колба, термометр ділильна лійка, мішалка, масляна баня, електроплитка.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Як правило, в усі поліролі входять силіконові смоли, силікони, складні суміші восків. До того ж виробники в цю суміш додають нерозчинні пігменти і

барвники, вони призначені для того, щоб посилити первісний колір кузова. За складом поліролі можна розділити на кремоподібні, тверді і рідкі пасти. Основна функція цих 3-х типів поліролів, надати блиск із захисною плівкою на поверхні виробу, за рахунок того, що в складі міститься віск.

Рідкі поліролі зручно використовувати, але вони розтікаються і менш економічно вигідні. За допомогою рідкого поліролю можна нанести товстий шар на поверхню. Тому зазвичай їх випускають у вигляді *емульсій*, які містять в собі емульгатори, якими за звичай слугують різноманітні масла та оливи.

Аерозольні поліролі зручні за рахунок способу нанесення. Але як і з рідкими поліролями, блиск можна надати тоді, коли в складі поліролю буде міститися висока концентрація силіконів. Вибираючи аерозольні поліролі, потрібно звернути увагу на склад засобу для полірування. За своєю вартістю аерозольні поліролі гарної якості не поступаються рідким поліролям.

Пасти і тверді поліролі вважаються найкращими, тому що надають поверхні дзеркальний блиск, за рахунок нанесення товстого шару поліролю, що надає кольору глибини. Але у твердій пасти є недолік. На полірування поверхонь за допомогою твердих поліролів і паст йде багато часу, роблячи це заняття досить трудомістким.

Оптимальним варіантом вважаються кремоподібні поліролі, адже в їх склад входять високополімерні воски та силікони. Вони добре наносяться на поверхню автомобіля і зручні у використанні, не розтікаються. Такі кремоподібні пасти надають поверхні глибокий блиск і колір і на полірування не йде багато часу. До того ж ці поліролі відрізняються недорогими цінами.

Типи поліролей за призначенням:

-абразивні поліролі – це поліролі, що містять частинки, які так би мовити “здирають” верхній (мікронний) шар фарби і дозволяють загладити дрібні подряпини, освіжити і підрівняти колір та надати блиску. Основним недоліком цих поліролей є те, що механічний вплив може пошкодити лако-фарбове покриття.

-збагачені кольором поліролі – містять пігменти основного тону фарби та підходять для гамі відтінків основного тону. Так, наприклад, білий збагачений

кольором поліроль використовується для обробки поверхонь яскраво-білого кольору. Використовуються для освіження кольору та ретуші подряпин. Захисного покриття практично не створюють, без додаткової обробки нестійкі і вимагають регулярного оновлення. Підходять для всіх типів покриття.

-*захисні поліролі* – це поліролі з добавками тefлону. В процесі обробки відбувається реакція з верхнім шаром фарби, що дозволяє створити захисне покриття, досить стійке до впливів навколишнього середовища. При дотриманні технології обробки і залежно від обраного препарату захищають на 2 – 6 міс.

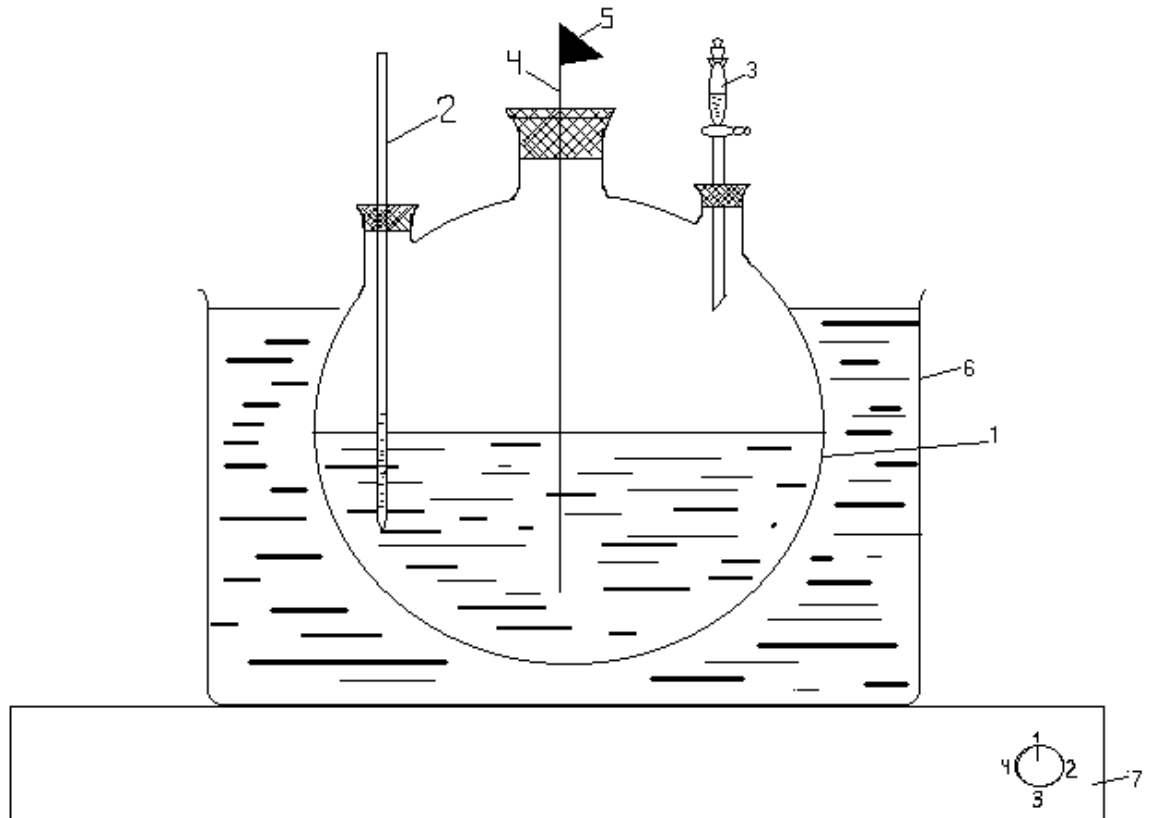
-*воскові* – безбарвні поліролі з добавками воску та/або спеціальних речовин, що дозволяють надати лако-фарбовому покриттю блиску. Не володіють вираженою захисною властивістю, але надають фарбі глибокий блиск і допомагають приховати подряпини.

- *полірувальні паст* – більш густі поліролі. Основна відмінність від рідких форм в тому, що дозволяють нанести товстий шар. Більше підходять для старих поверхонь. Зазвичай розфасовуються в плоскі банки. Серед полірувальних паст є збагачені кольором, захисні, воскові. Спосіб застосування такий самий як для рідких поліролей.

5. ХІД РОБОТИ

5.1. Складання установки для синтезу поліролю

Процес одержання емульсії на установці для приготування водо-масляних емульсій рис.1 , проводять у круглodonній трьохгорловій колбі 1 ємкістю 500 мл, яка оснащена термометром 2, ділильною лійкою 3 ємкістю 250 мл і мішалкою 4 з приводом від лабораторного електродвигуна 5. весь апарат збирають або на стандартних шліфах, або на коркових пробках. Колбу-реактор термостатують на масляній бані 6, яку нагрівають електроплиткою 7.



5.2. Синтез поліролю.

Процес одержання автомобільно-меблевої поліролі включає такі стадії:

- 1) приготування поліруючої твердої основи;
- 2) приготування розчинника (розчинників у випадку емульсії без водної основи);
- 3) приготування емульгуючої основи;
- 4) приготування водної основи;
- 5) одержання емульсії.

5.2.1. Приготування поліруючої твердої основи (розчину 1).

В склад поліруючої твердої основи входять парафін, віск, поліметилсилоксан і МАС-200. Тверді воски дають блиск, м'які забезпечують пластичність, текстуру і адсорбцію розчинника. Парафін надає повний змазуючий і поліруючий ефект. Додавання поліметилсилоксану дає прекрасне ковзання, змазку і сильний блиск.

Спочатку розплавляють віск обережним нагріванням. Коли віск стане рідким, додають парафін, далі поліметилсилоксан і МАС-200, який

використовують в якості наповнювача та згущувача емульсії. Введення поліметилсилоксану забезпечує наступні переваги:

- 1) високий глянець;
- 2) легкість нанесення плівки;
- 3) тривалу стійкість поліровальної плівки;
- 4) покращене водовідштовхування;
- 5) тепло- і світлостійкість;
- 6) легкість очистки поверхні

5.2.2. Приготування розчинника(-ів) (розчину 2).

Розчинник відіграє важливу роль в створенні текстури пасти і спрощує її застосування. Переважно в якості розчинників використовують уайт-спірит ($T_{\text{кип}}=140-200^{\circ}\text{C}$) з добавкою або без добавки скипідару ($T_{\text{кип}}=150-180^{\circ}\text{C}$).

Кращим розчинником, ніж уайт-спірит вважають скипідар. Він надає гомогенність, утворює плівки, які володіють хорошою відбивальною здатністю, і забезпечує одержання паст подібних до мазей. Для приготування різних типів композицій слід використати різні розчинники: уайт-спірит, керосин, 646, 647 і суміш розчинників уайт-спірит і керосин у співвідношенні 3:2. Розчинник (суміш розчинників) слід нагріти на піщаній базі до температури парів 80°C .

Як тільки компоненти поліруючої твердої основи розплавляються і гомогенізуються, температуру маси слід підняти до 90°C (~30 хвилин) і ввести при перемішуванні попередньо нагрітий розчинник (суміш розчинників). Температуру необхідно підтримувати на рівні $85-90^{\circ}\text{C}$ при постійному перемішуванні біля 30 хвилин.

5.2.3. Приготування емульгуючої основи (розчину 3).

Для приготування цього розчину ми використовуємо неплівкоутворюючі речовини. Зміщуємо ріпакемоноетаноламіном, температуру доводимо до 70°C , при якій витримуємо суміш біля 1 години, тоді поступово додаємо ріпакову олію

та трансформаторне масло. Температуру доводимо до 85-90°C і витримуємо суміш 1 годину при інтенсивному перемішуванні.

Цю суміш ми додаємо до попередньо одержаної (поліруюча тверда основа і розчинник(-и)) при температурі 80-85°C і нагріваємо протягом 1 години. Введення емульгуючої основи забезпечує стійкість емульсії (від кількості днів до декількох місяців). В випадку приготування безводної емульсії – на цьому етапі закінчується процес одержання поліролі.

5.2.4. Приготування водної основи (розчину 4). Розчиняємо поліакриламід в дистильованій воді, додаємо аеросил (А-300). Нагріваємо цю суміш речовин до температури 95-98°C і витримуємо при цій температурі до повного розчинення ПАА.

Суміш, яку одержали з поліруючої твердої основи, розчинника та емульгуючої основи, додають маленькими порціями в водну основу з невеликими інтервалами при ретельному перемішуванні кожної частинки. Останню третину розчину 1+2+3 добавлено з більшою швидкістю і також при безперервному перемішуванні.

Емульсії з введеною водною основою при випаровуванні утворюють плівку з хорошим блиском. Водостійкість її швидко зростає і невдовзі досягає максимального значення.

5.3. Вивчення властивостей отриманого поліролю.

Одержану емульсію охолоджують при постійному перемішуванні (щоб емульсія не розшарувалася) до 20-25°C. Тоді визначають в'язкість, ρH , час же латинізації.

Час же латинізації можна визначати при 100 °C та при кімнатній температурі при введенні затверджувачівю. Оскільки, затверджені в даній композиції поліролю не передбачені, слід скористатися способом визначення часу желатинізації при 100 °C.

В пробірці зважують 2,00 г приготованої емульсії і опускають її в киплячу водяну лазню з допомогою тримача пробірок так, щоб рівень розчину в пробірці був на 10 – 20 мм нижче рівня води у водяній лазні. Включають секундомір. Емульцію безперервно енергійно перемішують скляною паличкою. У момент переходу поліролю в желатиноподібний стан вимикають секундомір. За час желатинізації приймають час у секундах з моменту занурення пробірки в киплячу воду до моменту втрати текучості емульсії.

Питання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте типи поліролей.
2. Недоліки та переваги абразивних поліролей.
3. Типи розчинників, які використовують для синтезу поліролей.
4. Які природні сполуки використовують в складі поліролей?
5. Охарактеризуйте стадії синтезу емульсійного поліролю.

Список використаних джерел

1. Курта С. А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання: навчальний посібник. С.А. Курта, І. Ф. Миронюк.- Івано-Франківськ: Видавництво «Плай», 302 с.
2. Кац Г. С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г. С. Кац, Д. В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 736 с
3. Perre J. H. Chemical Engineers, Handbook. McGraw-Hill, New York, 1975.
4. Lange N. A. Handbook of Chemistry, 10th Edition, McGraw-Hill, New York, 1967.

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
кафедра хімії

**Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Наповнювачі і пігменти”**

Лабораторна робота №4

Наповнювачі та пігменти на основі вуглецю

Методична розробка
проф.д.т.н. Курта С. А.

Івано-Франківськ
2018

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

1. ТЕМА: Наповнювачі та пігменти на основі вуглецю

2. МЕТА: Визначити зольність та вологість технічного вугілля.

2.1. У результаті проведення практичних (семінарських, лабораторних) занять студенти повинні:

знати

- теоретичні основи застосування основних типів наповнювачів;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методику проведення хімічних експериментів;
- основні фізико-хімічні властивості наповнювачів та способи їх одержання.

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- складати установки для одержання речовин;
- виконувати обчислення за результатами аналізів;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
- виконання лабораторної роботи;
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань ;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (захист лабораторної роботи).

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

3.1. технічне вугілля;

3.2. тиглі, сушильна шафа, муфельна піч, ваги аналітичні.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Технічний вуглець звичайно розглядають як підсилювач для еластомерів, зокрема каучуку, при виробництві автомобільних шин. Однак велика частина технічного вуглецю використовується у виробництві барвників, покриттів і пластмас. Для більшості термопластів і реактопластів введення технічного вуглецю не дає тих результатів, які отримують при його додаванні в каучуки. У пластичних масах його використовують, зазвичай, як наповнювач для економії полімерів. У той самий час технічний вуглець додає матеріалу деякі властивості, головними з яких є стійкість до дії тепла та ультрафіолетового випромінювання, а також покращує процес переробки полімерів.

Найважливішою галуззю є використання вуглецю як наповнювача зшитого поліетилену у виробництві ізоляції кабелів і дротів. Технічний вуглець часто використовується для зафарбовування термопластів і реактопластів, додаючи їм непрозорість при дуже малих концентраціях. У промисловості випускається технічний вуглець із середнім діаметром частинок від 10 до 300 нм. Його розрізняють за ступенем агломерації, а його рН коливається від 3 до 9. Технічний вуглець з великими частинками володіє чорним кольором найменшої інтенсивності й найменше здатний протистояти УФ-радіації, водночас він дешевший, а внаслідок малої питомої поверхні допускає великі ступені наповнення. Такий технічний вуглець швидше диспергується. Відповідно він найбільш широко використовується як наповнювач і має найнижчу вартість. Ціна деяких спеціальних марок, наприклад електропровідних матеріалів, складає середню ціну, а дуже дрібнодисперсні, сильно зафарбовані продукти досягають високої вартості.

Правила з контролю якості харчових і лікарських продуктів дозволяють використовувати в матеріалах, що мають контакт з їжею, тільки канальний технічний вуглець (сажу). Відповідальність за токсичність таких матеріалів лежить на виробникові кінцевого продукту, який повинен провести випробування екстракцією. Тому виробникам, що збираються використовувати сажу (або інші наповнювачі) у виробках, які підпадають під контроль, слід детально ознайомитися з вимогами.

Методи виробництва технічного вуглецю (сажі). Сажа виробляється декількома методами, які розрізняються за технологією і якістю отриманого продукту. Найважливішими є *пічний, канальний і термічний* процеси, можна згадати лампову й ацетиленову сажі. Пічна, канальна й ацетиленова сажі класифікуються за індексом кольоровості як *пігментна сажа 6 (77266)*, тоді як лампова сажа потрапляє в категорію *7 (77266)* пічна сажа. Нині більше 90 % технічного вуглецю, що випускається і споживається, складає пічна сажа. Фізичні й хімічні властивості пічної сажі залежать від початкової сировини, швидкості вприскування палива, температури печі та її конструкцій. Зміною цих параметрів можна достатньо точно контролювати розмір частинок і ступінь агломерації (структурність) сажі. Для пічних саж звичайно характерна нейтральна рН поверхні, хоча додатковою обробкою можна окислити сажі й змінити їх властивості. Велика частина саж гранулюється обкаткою у вакуум-барабанах або перемішуванням у спеціальних агрегатах для зменшення пилоутворення. Проте гранульована сажа вимагає додаткових навантажень і витрат енергії для переробки й диспергування, тому при низькоенергетичному перемішуванні перевага повинна бути віддана дисперсній сажі. Велика частина виробників випускає сажі (не призначені для наповнення каучуків) у вигляді гранул, таблеток або порошку. *Канальна сажа.* До Другої світової війни велика частина саж випускалася канальним методом. Під час цього процесу полум'я від

невеликих газових пальників прямує в чавунні труби, у яких й утворюється сажа. Потім вона відділяється механічним способом з поверхні каналів, збирається і розфасовується. Для каналної сажі звичайно характерні низькі рН через хемосорбцію оксигенвмісних груп на поверхні. Хоча для наповнювачів кислотність сажі не така важлива, як для фарб або покриттів, усе ж таки рекомендується вибирати тип сажі з оптимальними хімічними властивостями поверхні. Оскільки в процесі виробництва канална сажа не охолоджується водою, то одержуваний продукт не містить золю, як це часто має місце в пічному процесі. *Термічна сажа.* На відміну від каналної і пічної сажі, термічну сажу одержують у результаті термічного розкладання газоподібних вуглеводнів при відсутності кисню. Газ подається в нагріту камеру, у якій розкладається з утворенням сажі й водню. Оскільки термічний метод є періодичним, а не безперервним процесом (на відміну від каналного або пічного процесу), для забезпечення безперервного виробництва використовують два генератори. Поки в одному генераторі відбувається утворення сажі, другий нагрівається. Реакція, за якою утворюється сажа, є ендотермічною, що вимагає періодичної подачі тепла від зовнішнього джерела. Термічна сажа має дуже великі розміри частинок, які практично не агрегуються в ланцюгові й розгалужені структури (на відміну від пічної і каналної сажі), а також майже не містять хімічно сорбованого кисню. Термічна сажа має найнижчу вартість, тому поєднання властивостей і низької вартості зумовило її широке використання як наповнювачів пластмас й еластомерів. Як і у випадку каналної сажі, властивості термічної сажі сильно залежать від якості газу. *Лампова сажа.* Ще стародавні єгиптяни й китайці знали спосіб отримання лампової сажі, за яким спалювали масло або жир, а кіптяву, що утворюється, осаджували на охолоджений фарфор. У XIX ст. у такий спосіб вироблялася значна кількість лампової сажі з використанням більш досконалих, складних камер. Нині лише незначна кількість сажі виробляється суто ламповим способом. Лампова сажа відома своїм голубим тоном і стійкістю до дії світла, кислот і лугів. Тому вона становить більшу цікавість для лакофарбної, ніж для пластмасової промисловості. *Ацетиленова сажа.* Ацетиленова сажа, як і термічна, утворюється в результаті термічного розкладання. Але, на відміну від термічного процесу, розкладання ацетилену відбувається з виділенням тепла, що підтримує реакцію без підведення його ззовні. Надзвичайно висока структурна особливість ацетиленової сажі зумовила її використання в сухих батареях. Висока структурність і малий вміст летючих речовин забезпечують високу електропровідність при наповненні нею пластмас. Така ж провідність, проте, може бути досягнута завдяки застосуванню спеціальних пічних саж для пластмас.

Властивості технічного вуглецю-сажі. Нині промисловістю випускаються різноманітні типи й марки саж. На технічні сорти саж, призначених для наповнення полімерів (не еластомерів), у США відсутні

загальнонаціональні стандарти або технічні умови. Якість саж, призначених для застосування в промисловості, у тому числі у виробництві пластмас, звичайно контролюється за такими *параметрами*: *інтенсивністю чорного кольору, маслопоглинанням, фарбуючою здатністю, а також рН*. Інтенсивність чорного кольору, або чорнота, обернено пропорційна до величини великих частинок. Чим чорніша сажа, тим вона більш дрібнозерниста (і тим більша її питома поверхня) за інших рівних умов. Другим параметром, що визначає інтенсивність кольору, є структурність, тобто ступінь розвитку ланцюгових і розгалужених структур. Великі агенти частинок знижують питому поверхню, зменшуючи інтенсивність чорного кольору. Як розмір частинок, так і структура сильно впливають на властивості реології полімеру, наповненого сажею. У міру зменшення розміру частинок чи збільшення структурності потрібна все більша кількість полімеру для того, щоб змочити або покрити частинки сажі чи їх агрегати. Це приводить до збільшення в'язкості або жорсткості наповнених композицій. Із цієї причини сажі, що використовуються лише як наповнювачі пластичних мас, є грубозернистими й часто мають низьку структуруючу здатність. Термічна сажа, більш грубозерниста, ніж пічні сажі, навіть з найбільшим розміром частинок практично не має структуруючої здатності: кожна частинка існує сама по собі. Вона використовується найбільш широко, хоча дає, природно, найменш інтенсивний чорний колір. Пічні сажі із середньоарифметичним діаметром частинок близько 60–70 нм також часто використовуються як наповнювачі пластмас завдяки порівняно малій витраті полімеру й низькій вартості. Грубі сажі диспергуються швидше інших унаслідок меншої взаємодії між частинками. Висока структуруюча здатність, як це не дивно, також покращує диспергованість. Це може бути пояснено великими зсувними зусиллями (часто при більшій в'язкості), що виникають на стадії змішування або диспергування. Визначення ступеня структурності й розміру частинок проводиться декількома методами, у тому числі за показником інтенсивності кольору, електронно-мікроскопічним аналізом, різними тестами на маслопоглинання, а також за забарвленням на білій підкладці. Питома поверхня, обернено пропорційна до розміру частинок, визначається за адсорбцією йоду або азоту. Разом з розмірами частинок і структурністю вирішальну роль при виборі сажі можуть грати хімічні властивості її поверхні, головним чином кількість адсорбованих на ній киснево-вмісних груп, які можна визначати різними способами. Кислотність поверхні, тобто рН водної суспензії сажі, є непрямим показником вмісту летючих компонентів. При цьому більш низьке значення рН відповідає високим концентраціям киснево-вмісних летких речовин. Іншим показником активності поверхні служить індекс поглинання дифенілгуанідину (ДФГ). Чим вище його значення, тим більше активна поверхня. Прямим методом визначення летких речовин є вимірювання втрати маси при $950 \pm 20^\circ\text{C}$. Промисловість випускає пічні сажі, що спеціально задовольняють ці вимоги. Оптимальна провідність

досягається відповідним вибором сажі, її концентрації (звичайно більше 25 %) і правильним диспергуванням. Тривале диспергування може призвести до зниження провідності та зсуву й руйнування ланцюгових структур, що забезпечують провідність. На підставі цих уявлень можна сказати, що високий електричний опір матеріалів досягається використанням сажі з великим розміром частинок, низькою структурною здатністю і високим вмістом летких речовин. Питомий опір сухої сажі звичайно вимірюють у комірках площею в один квадратний сантиметр, хоча ці вимірювання не такі інформативні, як вимірювання провідності дисперсій сажі в полімері. Це зумовлено тим, що провідність визначається не тільки типом сажі, але й ступенем дисперсності, концентрацією сажі й електричними властивостями самого полімеру.

Перспективи розвитку технічного вуглецю-сажі Використання сажі в пластмасах виявляється в одному або декількох ефектах:

- захисті полімеру від дії сонячного світла;
- регулюванні його електропровідності;
- покращенні переробки полімеру;
- зниженні вартості;
- забарвленні.

Сажу вводять в такі полімери, як лінійний і зшитий поліетилен, полістирол, АБС-пластики, поліпропілен, гомополімери й співполімери вінілового ряду, а також в інші термопласти. Вона використовується в полієфірних прес-композиціях (преміксах і препрегах) в основному для забарвлення, а також для регулювання тривалості гелеутворення й величини екзотермічного ефекту. Одним з найбільших споживачів сажі є виробництво ізоляції дротів і кабелів. Такі сорти сажі, як Рей-вен фірми «Коламбіен» або Вулкан фірми «Кебот» (за термінологією, що використовується в гумовій промисловості, суперабразивна пічна сажа типу САП), спеціально випускаються для цієї мети. Поєднання таких якостей, як дисперсність, високе структурування і помірний вміст летких речовин, досягається введенням необхідної її кількості в полімери із забезпеченням їх захисту від УФ-променів, заданої електропровідності й легкості переробки. Процес інгібування деструкції полімерів під дією УФ-променів може протікати за двома механізмами. По-перше, сажа, маючи чорний колір, інтенсивно поглинає це випромінювання. По-друге, частинки сажі виступають у ролі інгібіторів вільнорадикальних процесів, зв'язуючи продукти деструкції, які могли б сприяти її подальшому протіканню. Найкращий захист від УФ-променів досягається при ретельному диспергуванні 2–3 % (мас.) сажі з діаметром частинок 16–20 нм. Стабілізований таким чином поліетилен може служити 20 і більше років, тоді як нестабілізований ПЕ обезбарвлюється, розтріскується або втрачає електричну міцність уже після 6 місяців витримки при атмосферних умовах. Дослідження також показали, що сажі істотно інгібують термодеструкцію поліетилену низької густини та інших

полімерів, що дозволяє використовувати стабілізовані полімери за відсутності прямого сонячного світла, але при підвищеній температурі. АБС-пластики, що використовуються для виготовлення жорстких труб, також часто змішують із сажею для термо- і світлостабілізації. Аналогічні ефекти УФ- і термостабілізації досягаються в полівінілхлориді й поліпропілені. Більш грубі та менш структуровані термічні сажі теж часто використовуються у виробництві ізоляції кабелів і дротів. Ці сажі мають більш низьку вартість і можуть застосовуватися в значно більших концентраціях без погіршення фізичних властивостей полімеру. Термічна сажа покращує переробку (особливо екструзію), вона інертна й легко диспергується внаслідок своєї грубодисперсності, а також не викликає збільшення провідності. Звичайно на 100 частин поліетилену використовують від 20 до 40 частин середньодисперсної термічної сажі. Механічні властивості полімеру при цьому практично не змінюються, а УФ- і термостабільність різко збільшуються. Поліетилен, зшитий радіаційним способом або під дією пероксидів (наприклад, пероксиду дикумілу), часто наповнюють великою кількістю середньодисперсної термічної сажі до 75 %, без істотного погіршення фізико-механічних властивостей полімеру. Вплив зшивання позначається в зростанні міцності й довговічності полімеру. У більшості випадків при використуванні сажі в пластмасах важливу роль грає її диспергованість. Слабодисперговані сажі, у тому числі термічна сажа, призводять до зменшення міцності й подовження при розриві, ударній в'язкості й електричній міцності. Слабе диспергування сажі в екструдованих поліетиленових стрічках позначається появою дефектів на поверхні стрічки – місць, у яких може відбутися електричний пробій. Для якісного фарбування пластмас використовуються сажі з малим діаметром частинок – близько 15–20 нм. Такі сажі різко підвищують УФ-стабільність пластмас, але дещо погіршують фізико-механічні властивості. Дані, наведені в табл. 5.2, стосуються пічних і каналних саж з однаковим розміром частинок (16–17 нм). Показники ударної міцності наповнених ними пластмас близькі, але слід, проте, відзначити меншу ударну міцність композицій, складених без використування маточної суміші, а прямим уведенням 2 % сажі. Це можна пояснити гіршим диспергуванням сажі в другому випадку. Сажа зазвичай вводиться в пластмаси в змішувачі Бредбері або за допомогою безперервних змішувачів. Досить добре проходить диспергування у випадках з грубодисперсною сажею на екструзивному обладнанні при довготривалому змішуванні. Часто використовують періодичні процеси на двовалкових машинах з підігрівом. В останні роки було досягнуто зростання виробництва прес-композицій, у першу чергу термореактивних поліефірних преміксів і листових препрегів. Ініціаторами затвердження зазвичай служать пероксиди. Додаткові інгредієнти включають скловолокно, промотори або прискорювачі затвердження, а також інгібітори для запобігання передчасної полімеризації. Сажа використовується в цих композиціях для пігментації,

зниження вартості та регулювання швидкості затвердження. Існує багато прикладів використання саж. Так, при виготовленні платівок сажа надає не тільки колір, але й антистатичні властивості, а також зносостійкість.

Використання саж збільшується також у виробництві пресованих і ливарних виробів (кришки запалювання в автомобілях, які виготовляються з фенольних прес-композицій). У цьому разі важливе значення мають електричні властивості, а не колір. Сажа може застосовуватися для надання полімеру високої електропровідності або, навпаки, для підвищення його питомого опору.

Вугілля як джерело технічного вуглецю

Відомо, що вугілля – це не чистий вуглець. Наприклад, найбільш тверде вугілля – антрацит – може містити від 85 до 95 % вуглецю. Застосування фізичних методів дослідження, особливо ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) та рентгеноструктурного аналізу показало наявність у макроструктурі вугілля як аморфних, так і кристалічних утворень, зокрема мікрочисталів графіту з різним ступенем неупорядкованості. Органічна речовина вугілля неоднорідна. До його складу входять бітуми, гумінові кислоти і залишкове вугілля. У макромолекулах так званих перехідних форм вугілля містяться атоми Карбону, що перебувають у різних станах гібридизації валентних електронів.

Наявність у вугіллі вологи суттєво впливає на його властивості. Так, умови транспортування та використання вугілля (спалювання, термічна переробка та ін.) залежать від вмісту в ньому вологи. Наприклад, спалювання вологого вугілля потребує його додаткової витрати на випаровування вологи, до того ж насичене вологою вугілля втрачає сипкість. При транспортуванні зростають непродуктивні витрати на перевезення зайвого вантажу, бо вологий матеріал важчий від сухого; у зимовий час виникає небезпека його змерзання і т. д. З підвищенням вологості вугілля ускладнюється його розподіл за крупністю (грохочення), що не тільки знижує продуктивність грохотів, але й погіршує чіткість такого розподілу шматків на класи. Це негативно впливає на якість збагачення вугілля певних класів крупності. Зміна вмісту вологи у вугіллі впливає на його насипну масу, що дуже важливо для визначення кількості вугільної шихти.

Існує багато методів визначення вологи у вугіллі: шляхом безпосереднього вимірювання маси або об'єму води, яка виділяється при аналізі (прямі методи); вимірювання втрати маси при сушінні вугілля; за реакціями, у які вступає волога під час взаємодії з певними речовинами (наприклад, наявність екзотермічного ефекту при обробці вугілля сульфатною кислотою). Запропоновано також способи визначення вмісту вологи у вугіллі за допомогою вимірювання електропровідності постійного об'єму подрібненого вугілля (діелектричний метод), сушіння вугілля в променях інфрачервоної або

ртутно-кварцової ламп, під дією струмів високої частоти та ін. Але попри певні переваги, усі перелічені методи мають істотні недоліки (складність апаратури, необхідність підбору еталонних проб і под.), тому стандартним і найбільш поширеним є метод визначення вологи шляхом сушіння проб у повітряній сушильній шафі. Існують методи прямого і непрямого визначення вмісту вологи. Метод прямого визначення передбачає уловлювання води, яка виділяється при нагріванні проби вугілля. Досить поширений також метод непрямого визначення вологи шляхом вимірювання втрати маси вугілля при його висушуванні. Метод прямого визначення більш точний, але він трудомісткий, тому в практиці технічного аналізу вугілля застосовується рідко.

Поряд з органічною частиною, вугілля містить мінеральні домішки, що мають істотне значення в загальній оцінці його якості. Наявність мінеральних домішок знижує якість вугілля, зменшуючи теплоту згоряння вугільної маси, викликаючи зайві витрати на перевезення і под.

Таблиця 1
Основні мінеральні домішки у вугіллі

Назва елемента	Форма сполуки
Алюміній	Глинозем і алюмосилікати
Ферум	Сульфіді (пірит, марказит, колчедан), оксиди, карбонати, силікати, сульфати
Дорогоцінні метали	Вкраплення в елементарному вигляді
Кальцій	Карбонати, сульфати, силікати
Силіцій	Силікати, кремнезем
Магній	Карбонати, силікати
Натрій і калій	Силікати, хлориди
Розсіяні та рідкісні елементи	Різноманітні, маловивчені сполуки
Інші елементи	Оксиди, сульфіді, сульфати та ін.

Зменшення зольної складової – одне з основних завдань процесу збагачення. У той же час, мінеральні домішки вугілля не можна вважати простим баластом.

5. ХІД РОБОТИ

5.1. Визначення вологості технічного вуглецю.

Для проведення досліджень з аналітичної проби палива в попередньо зважений бюкс відбирають близько 1 г матеріалу. Бюкс з наважкою палива поміщають у сушильну шафу, попередньо нагріту до температури 105 – 110 оС, і за такої температури сушать кам'яне вугілля, антрацит, горючі сланці протягом 30 хв; буре вугілля й лігніти – 60 хв. На завершення процесу бюкси виймають із сушильної шафи, закривають

кришками та охолоджують на металевому деку 2 – 3 хв, потім в ексікаторі до кімнатної температури, після чого зважують. Проводять контрольне сушіння протягом 30 хв, поки різниця між двома зважуваннями буде не більшою 0,001 г. За остаточний результат беруть найнижчий показник маси проби. Масову частку вологи аналітичної проби вуглецю у відсотках обчислюють з точністю до 0,1 % за такою формулою:

$$\omega = \frac{m1 \cdot 100\%}{m}$$

де $m1$ – втрата маси при сушінні наважки, г; m – маса наважки проби палива, г.

5.2 Визначення зольності методом повільного озолення.

Тут передбачено використання муфельної печі, обладнаної витяжною трубою зовнішнього діаметра 20 – 22 мм із товщиною стінок 1,5 – 2 мм. Досліджуючи кам'яне чи буре вугілля, лігніти й антрацит, муфельну піч нагрівають до 815 ± 15 °С; горючі сланці – до 865 ± 15 °С. Відчинивши дверцята печі, встановлюють там у зоні зниженої температури керамічну або азбестову пластинку, на яку поміщують човники з наважками вугілля масою 1 – 2 г. У такому положенні їх витримують близько 3 хв при озоленні вугілля і 5 хв при озоленні сланців. Потім човники починають поступово просувати в зону постійної температури зі швидкістю близько 2 см на хвилину, а дверці печі зачиняють. Тривалість прожарювання (після досягнення в муфельній печі температури озолення) залежить від виду матеріалу і має бути такою:

кам'яного вугілля 25 – 35 хв;

бурого вугілля і горючих сланців 20 – 25 хв.

Після того, як прожарювання закінчено, човники із зольним залишком охолоджують на повітрі до кімнатної температури і виконують зважування з точністю до 0,0002 г. Контрольне прожарювання ведуть до тих пір, поки різниця маси наважок після двох послідовних зважувань не перевищуватиме 1 мг. Тривалість кожного контрольного прожарювання 15 хв.

Зольність аналітичної проби вугілля стосовно всіх розглянутих вище методів обчислюють за такою формулою:

$$\omega = \frac{m3 - m1}{m2 - m1} \cdot 100\%$$

де $m1$ – маса тигля, г; $m2$ – маса тигля з пробою, г; $m3$ – маса тигля, наповненого золю, г.

Питання для самоконтролю

1. За яких умов визначають зольність технічного вугілля методом повільного прожарювання?
2. Який алгоритм визначення вологості вугілля?
3. За якими формулами визначають вологість та зольність вугілля?

4 Якою має бути маса наважки кам'яного вугілля для визначення в ньому зольних речовин, коли зольність вугілля приблизно дорівнює 10 %?

5. Розрахувати зольність аналітичної проби вугілля, якщо маса тигля з вугіллям 20,0836 г, маса порожнього тигля 10,0008 г, маса тигля із зольним залишком 12,1212 г.

6. При спалюванні 4,0 г вугілля залишилося 0,20 г золи. Обчислити масову частку золи у вугіллі (зольність палива).

7. Маса наважки зразка кам'яного вугілля становить 2,6248 г, а його постійна маса після висушування дорівнює 2,5420 г. Скільки відсотків вологи містить цей зразок?

8. Проба кам'яного вугілля містить 2,7 % гігроскопічної вологи і 5,30 % зовнішньої вологи. Який загальний вміст вологи в пробі? (Вміст гігроскопічної вологи розраховано з огляду на повітряно-сухе вугілля.)

Список використаних джерел

1. Курта С. А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання: навчальний посібник. С.А. Курта, І. Ф. Миронюк.- Івано-Франківськ: Видавництво «Плай», 302 с.

2. Кац Г. С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г. С. Кац, Д. В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 736 с

3. Основи технічного аналізу вугілля: навч. посіб. / О.Ю. Светкіна, О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова, С.М. Лисицька; М-во освіти і науки України, Нац. гірн. ун-т. – Дніпро : НГУ, 2017. – 111 с.

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
кафедра хімії

**Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Наповнювачі і пігменти”**

Лабораторна робота №5

Пластизолі та плівки на основі полівінілхлориду

Методична розробка
проф.д.т.н. Курта С. А.

Івано-Франківськ
2018

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

1. ТЕМА: Пластизолі та плівки на основі полівінілхлориду.

2. МЕТА: синтезувати пласти золь на основі полівінілхлориду.

2.1. У результаті проведення практичних (семінарських, лабораторних) занять студенти повинні:

знати

- теоретичні основи застосування основних типів наповнювачів;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;
- методiku проведення хімічних експериментів;
- основні фізико-хімічні властивості наповнювачів та способи їх одержання.

вміти

- працювати з хімічним посудом, органічними речовинами;
- складати установки для одержання речовин;
- виконувати обчислення за результатами аналізів;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки).
- виконання лабораторної роботи;
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань ;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення протоколу (захист лабораторної роботи).

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ:

3.1. емульсійна пастоподібна смола на основі ПВХ марки Е – 66 (70), ЧЗХ – 21, ДОФ, кадмій ацетат;

3.2. три горла колба на 500 мл, мішалка, термометр, охолоджувач (ємність заповнена льодом)

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Пластизолі - це дисперсії частинок спеціальних сортів полімерів в рідкому пластифікаторі.

Відома значна кількість різноманітних пластизолів, проте широке промислове застосування в даний час знайшли лише пластизолі на основі полівінілхлориду (ПВХ-пластизолі). У звичайних умовах пластизолі - це

стабільні рідкі або пастоподібні маси, які при нагріванні «желатинізуються» - швидко перетворюються в монолітний пластикат з хорошими фізико-механічними властивостями, високим електричним опором і хімічною стійкістю.

Склад і властивості пластизолів. Для отримання пластизолів використовують ПВХ, отриманий мікросуспензійною або емульсійною полімеризацією. В ході таких процесів утворюються непористі частинки малого розміру (1-2 мкм), в той час як в суспензійних процесах і в масі утворюються гранули в сотні разів більші. Завдяки малим розмірам частинок при кімнатній температурі дифузія пластифікатора в ПВХ настільки повільна, що з точки зору практичного використання вона не відбувається взагалі. Використання смоли з частинками великого розміру збільшує схильність до осадження та може знизити механічні якості, прозорість, глянець, швидкість желатинізації пластизолу.

Для приготування пластизолів придатні первинні пластифікатори загального призначення і вторинні пластифікатори, що застосовуються і в інших композиціях на основі полівінілхлориду. Пластифікатори загального призначення, такі як діоктилфталат (ДОФ), забезпечують прийнятну в'язкість пластизолу і його обробку у всьому діапазоні концентрацій. Вторинні пластифікатори обмежено поєднуються з ПВХ, це дозволяє використовувати їх спільно з первинними пластифікаторами як частину пластифікуючої системи, але при індивідуальному використанні вони ексудують. Тому на практиці частіше користуються сумішами первинних і вторинних пластифікаторів.

Для термостабілізації пластизолів зазвичай застосовують ті ж стабілізатори, що і для інших матеріалів на основі полівінілхлориду. Перевага віддається рідким стабілізаторів, які, на відміну від порошкоподібних, не підвищують в'язкості пластизолів.

Наповнювач в загальному випадку - будь-яка недорога тверда, рідка або газоподібна речовина, яке займає частину об'єму і знижує вартість виробу. У виробництві пластизолів як наповнювачі застосовуються подрібнені тверді речовини. Найбільш широко вживаними наповнювачами є *скляні мікросфери, різновиди карбонату кальцію, одержувані з мармуру або вапняку*. Функціональні наповнювачі додають з метою поліпшення спеціальних властивостей, наприклад

для збільшення об'ємного електричного опору виробу, збільшення межі плинності пластизолів або для зниження питомої ваги. Крім того, наповнювачі можуть служити для зміни в'язкості пластизолу, наприклад, колоїдний оксид кремнію або невеликі добавки бентонітів значно збільшують в'язкість пластизолу. Карбонати кальцію і барію, навпаки, майже не впливають на в'язкість навіть при високому вмісті. Часто для зниження в'язкості в якості наповнювача застосовують суспензійний полівінілхлорид.

Також у виробництві пластизолів застосовують пігменти, антипірени, антистатиками та інші добавки, які використовуються і в інших композиціях на основі полівінілхлориду.

У деяких випадках в пластизолі вводять речовини, що змінюють технологічні їх властивості, так оксид кальцію або магнію поглинає вологу. Кремнійорганічні рідини знижують поверхневий натяг пластизолу. Для додання пластизолу адгезії до металу або скла використовують олігоефіри акрилатів, діалілові ефіри з ініціаторами та інші.

Сам по собі пластизоль є напівпродуктом, який використовують у виробництві величезного переліку товарів технічного, побутового та спеціального призначення. Завдяки тому, що пластизолі мають відносно високу плинність при великій напрузі зсуву і невисоких температурах, з них легко виготовляти вироби складної форми. При цьому для пластизолів характерна дуже висока в'язкість або навіть повна нетекучість при низькій напрузі зсуву, завдяки чому виготовлені вироби не втрачають форми до затвердіння пластизолу. Переробка пластизолу включає формування виробів при кімнатних температурах і желатинизацію при 120-200 °С, в результаті якої пластизоль твердне у всьому об'ємі без порушення однорідності системи. Спосіб формування залежить від форми і призначення виробу. Пластизолі переробляють наступними методами: макання, заливка у форми, ротаційне формування, екструзія, розпорошення, трафаретний друк та шпредінгування.

5. ХІД РОБОТИ

В колбу на 500мл, оснащеного центробіжною мішалкою з числом обертів біля 350 об./хв. і охолоджуючою сорочкою слід помістити наступні компоненти:

100 г емульсійної пастоподібної смоли марки Е 66 (70) на основі ПВХ, 3-5 г вспінювача ЧХЗ - 21, , 1-1,5 г стабілізатора ацетату кадмію,. Суміш перемішують в змішувачі на протязі 10 хв. Загальний час перемішування 60хв. Після того додають 70 г пластифікатора ДОФ. Температуру композиції під час синтезу пласти золю слід підтримувати в межах 20-22°C.

Питання для самоконтролю

1. Що називають пластизолями?
2. Які речовини використовують в якості спінювачів та наповнювачів для синтезу пластизолів?
3. Що використовують в якості пластифікатора? Чому на вашу думку кількість пластифікатора обмежується?
4. Які наповнювачі та пігменти зазвичай використовують для створення композицій пластизолів?
5. Охарактеризуйте стабілізатори пластизольних композиці.

Список використаних джерел

1. Курта С. А. Наповнювачі – синтез, властивості та використання: навчальний посібник. С.А. Курта, І. Ф. Миронюк.- Івано-Франківськ: Видавництво «Плай», 302 с.
2. Кац Г. С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г. С. Кац, Д. В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 736 с
3. Perre J. H. Chemical Engineers, Handbook. McGraw-Hill, New York, 1975.
4. Lange N. A. Handbook of Chemistry, 10th Edition, McGraw-Hill, New York, 1967.