ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57748— 2017

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Метод определения параметров полимерной сетки сшитого сверхвысокомолекулярного полиэтилена в растворителе

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» совместно с Автономной некоммерческой организацией «Центр нормирования, стандартизации и классификации композитов» при участии Объединения юридических лиц «Союз производителей композитов» на основе официального перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 4 стандарта, который выполнен ТК 497

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 497 «Композиты, конструкции и изделия из них»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 октября 2017 г. № 1291-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту АСТМ Ф2214—02 «Стандартный метод определения параметров сетки сшитого сверхвысокомолекулярного полиэтилена» (ASTM F2214—02 «Standard Test Method for In Situ Determination of Network Parameters of Cross-linked Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE)», MOD), при этом дополнительные слова, фразы, включенные в текст настоящего стандарта для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации, выделены курсивом.

Отдельные структурные элементы изменены в целях соблюдения норм русского языка и технического стиля изложения, а также в соответствии с требованиями ГОСТ Р 1.5.

Из текста настоящего стандарта исключены ссылки на стандарты АСТМ Д2765 и АСТМ Е 691, так как они носят справочный характер и не требуются для проведения испытаний в соответствии с настоящим стандартом.

Отдельные пункты и подпункты, а также приложение Х.2, не включенные в основную часть настоящего стандарта, приведены в дополнительном приложении ДА.

Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой указанного стандарта АСТМ приведено в дополнительном приложении ДБ.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (подраздел 3.5)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© Стандартинформ, 2017

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Метод определения параметров полимерной сетки сшитого сверхвысокомолекулярного полиэтилена в растворителе

Composite polymers. Method for in situ determination of polymer network parameters of cross-linked ultra high molecular weight polyethylene in solvent

Дата введения — 2018—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения параметров полимерной сетки сшитого сверхмолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), основанный на измерении коэффициента набухания проб, погруженных в ортоксилол.

Метод применим для определения плотности сшивки, молекулярной массы между сшивками и количества повторяющихся элементов между сшивками.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована нормативная ссылка на следующий стандарт:

ГОСТ 6507—90 Микрометры. Технические условия

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с ссоответствующими определениями:

3.1 **плотность сшивки, v_d**, моль/дм^3: Теоретическое среднее число сшивок на единице объема.

3.2 **молекулярная масса между сшивками; M_c**, г/моль: Теоретическая средняя молекулярная масса между сшивками.

3.3 **коэффициент набухания; q_s:** Отношение объема пробы в состоянии равновесия после набухания к ее объему до набухания.

4 Сущность метода

Измеряют высоту кубического образца, затем помещают образец в сухую камеру для испытаний. В камеру для испытаний вводят растворитель, выбранный в соответствии с теорией строения сеток Флори. Камеру нагревают до заданной температуры и записывают изменение высоты образца в зависимости от времени до достижения устойчивого состояния (равновесие). На основе значений высоты образца до и после набухания вычисляют коэффициент набухания.

Обоснование метода испытания приведено в приложении X1.

Примечание — Метод основан на предположении, что проба сшита изотропно и изменение размеров будет происходить равномерно во всех направлениях. Данное предположение позволяет избежать неопределенности из-за испарения растворителя или изменения температуры.

5 Аппаратура

5.1 Средство измерения линейных размеров

Средство измерения линейных размеров должно позволять производить неинвазивные измерения изменений одного габаритного размера пробы при ее набухании в растворителе. Средство измерения может быть основано на любых принципах, в том числе:

5.1.1 механических, используемых, например, в дифференциальных трансформаторах для измерения линейных перемещений (LVDT-датчики);

Примечание — При применении средств измерений, основанных на механических принципах для датчиков, необходимо использовать материалы с малыми коэффициентами термического расширения, например керамику или кварцевое стекло.

5.1.2 оптических, используемых, например, при измерении по фотографии или в лазерных микрометрах;

Примечание — Средства измерений, основанные на оптических принципах, не должны быть чувствительными к изменению индекса преломления в образце СВМПЭ, с учетом изменяющейся температуры системы.

5.1.3 принципах индукции, используемых, например, в датчиках расстояния.

Примечание — Средства измерений, основанные на принципах индукции, не должны быть чувствительными к температуре или составу растворителя.

5.2 Чувствительность измерений должна составлять 1 % от высоты образца до набухания, H_0. Анализ неопределенности продемонстрировал, что такая чувствительность приведет к погрешности в измерении плотности сшивки менее 10 % при наблюдаемом расширении на 50 % по сравнению с высотой до набухания. Чем больше толщина проб, тем ниже чувствительность измерений.

5.3 Камера для испытаний

5.3.1 Камера для испытаний должна обеспечивать нагрев используемого растворителя до температуры не менее 150 °С с погрешностью не более 1 °С. Градиент не должен превышать 0,2 °С/см.

5.3.2 Самый маленький габаритный размер камеры для испытаний должен быть как минимум в три раза больше самого большого исходного габаритного размера образца. Объем камеры для испытаний должен быть не менее чем в десять раз больше объема образца. Камера для испытаний должна быть герметична для предотвращения испарения растворителя в ходе эксперимента (как правило, в течение двух часов).

Примечание — Программное обеспечение сбора данных должно считывать информацию о размере пробы и температуре с частотой не менее 0,1 Гц.

6 Реактивы

6.1 Орто-ксилол (о-ксилол), с температурой кипения 144 °С

6.2 Антиоксидант, 2,2′-метилен-бис (4-метил-6-трет бутилфенол)[1]

[1] В качестве примера доступной на рынке продукции можно привести Irganox 1010.

Меры предосторожности

Орто-ксилол — это токсичное легко воспламеняемое вещество, при обращении с которым необходимо использовать защитные лабораторные перчатки, предназначенные для работы с химическими реактивами. Аппаратура должна находиться внутри вытяжного шкафа или рабочее место должно быть оборудовано вытяжным колпаком. Вдыхание паров орто-ксилола может привести к головокружению и головной боли.

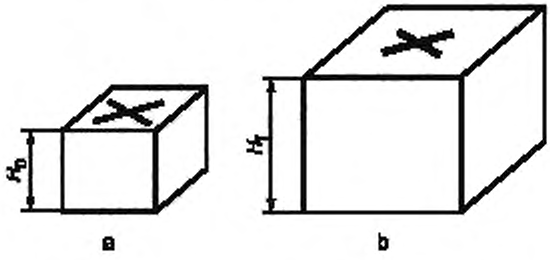
Применяемые антиоксиданты могут также представлять опасность при работе с ними.

7 Образцы для испытаний

7.1 Проводят испытания на не менее трех образцах высотой не менее 500 мкм. Верхняя и нижняя поверхности образцов должны быть параллельными и гладкими. Ширина и длина (или диаметр, в случае цилиндрических образцов) должны быть менее одной трети размера камеры для испытаний (см. 5.3). Соотношение высоты к ширине должно составлять 1:1. Допускается использовать образцы с соотношением не менее 1:2, использование образцов с большим соотношением может привести к продольному изгибу.

Образцы подвергают механической обработке для уменьшения возможности термического распада.

7.2 Учитывая, что характер набухания зависит от ориентации молекул, на которую влияют условия обработки, образцы должны быть обработаны таким образом, чтобы можно было легко определить направление обработки. Образцы должны быть ориентированы в соответствии с направлением формования (то есть перпендикулярно к направлению формовочного сжатия при экструзии). Для облегчения сопоставления образцов их маркируют (см. рисунок 1).



H_0 — высота образца до набухания; H_f — высота образца после набухания

Рисунок 1 — Маркированное направление измерения до (a) и после (b) набухания

8 Подготовка к проведению испытаний

8.1 Готовят рабочий раствор смешением орто-ксилола и антиокисиданта так, чтобы массовая доля антиоксиданта составляла от 0,5 % до 1 %.

8.2 Измеряют микрометром по *ГОСТ 6507* высоту образца до набухания с погрешностью не более 1 % высоты пробы. Направление измерения на образце должно быть указано перманентным маркером (рисунок 1).

9 Проведение испытаний

9.1 Пробу пролитывают орто-ксилолом и сразу же помещают в сухую камеру для испытаний, ориентируя пробу в соответствии с направлением маркировки (см. п. 7.2).

9.2 Записывают размер образца до набухания по показаниям средства измерения линейных размеров.

9.3 Начинают запись данных о размере пробы и с интервалом одно измерение каждые 10 с.

9.4 Осторожно, с небольшой скоростью, чтобы не изменить положение пробы, вводят рабочий раствор в камеру для испытаний.

9.5 Повышают температуру растворителя в камере для испытаний до 130 °С ± 1 °С.

9.6 Продолжают запись данных о размере пробы и начинают запись данных о температуре растворителя до момента достижения равновесия (до ±10 мкм) в течение периода в 15 мин.

9.7 Понижают температуру до 50 °С. Затем удаляют орто-ксилол из камеры для испытаний и тщательно очищают резервуар.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ

Орто-ксилол должен быть утилизирован в соответствии с соответствующими мерами безопасности и соблюдением мер по охране окружающей среды.

9.8 Проводят осмотр пробы после окончания испытаний. При наличии следов трещин или желтизны результаты испытаний отклоняют и проводят повторные испытания.

Примечание — Следы трещин и желтизны свидетельствуют о процессе термического распада.

10 Обработка результатов

10.1 Коэффициент набухания q_s вычисляют по формуле

$$q_s = \left(\frac{H_t}{H_0}\right)^3, \quad (1)$$

где H_t — высота образца после набухания, мкм;

H_0 — высота образца до набухания, мкм.

10.2 При известном значении параметра взаимодействия Флори-Хаггинса χ_1 для системы растворитель-полимер, при постоянном коэффициенте набухания q_s, полимера, погруженного в определенный раствор при определенной температуре, могут быть рассчитаны плотность сшивки, молекулярная масса между сшивками и число сшивок/цепочек.

10.3 В соответствии с теорией Флори, рассматривающей коэффициент набухания системы как результат взаимодействия упругих сил и сил, образующихся от свободной энергии смешивания, плотность сшивки v_d вычисляют по формуле

$$v_d = \frac{\ln(1-q_s^{-1}) + q_s^{-1} + \chi_1 q_s^{-2}}{\varphi_1(q_s^{-1/3} - q_s^{-1/2})}, \quad (2)$$

где χ_1 — параметр взаимодействия Флори-Хаггинса;

φ_1 — молярный объем растворителя.

Примечание — Формула 2 описывает трехмерную сетку с Н-образными соединениями или сетку с формированием сшивок вдоль главной цепи, а не в ее конце. Кроме того, на силы преломления влияет сложность переплетений сетки. Следовательно, плотность сшивки будет зависеть от данных факторов, это влияние будет учитываться в расчете плотности сшивки. Формула 2 выполняется при коэффициенте набухания до $q_s = 10$ или молекулярной массе между сшивками $M_c > 10\,000$ г/моль.

10.4 Молекулярную массу между сшивками M_c вычисляют по формуле

$$M_c = (\overline{v} v_d)^{-1}, \quad (3)$$

где $\overline{v}$ — удельный объем полимера;

v_d — плотность сшивки.

10.5 Для полиэтилена в орто-ксилоле при 130 °С используют следующие параметры:

χ_1 (о-ксилол-ПЭ, 130 °С)	$0,33 + 0,55/q_s$
φ_1 (о-ксилол), см³/моль	136
$\overline{v}^{-1}$, г/дм³	920

11 Протокол испытаний

В протокол вносят следующую информацию:

- *ссылку на настоящий стандарт;*
- сведения об образце;

- сведения о примененном растворителе и температуре;
- высоту образца до набухания;
- высоту образца после набухания;
- рассчитанные коэффициенты набухания, плотность сшивки и молекулярную массу между сшивками;
- ориентацию образцов по отношению к основному направлению обработки (направление плунжерной экструзии или направление прессования в форме);
- *Ф. И. О. оператора*.

Приложение Х1
(справочное)

Обоснование метода

Х1.1 Настоящий метод испытаний устанавливает метод определения данных о набухании сшитого сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Х1.2 При плавлении полиэтилена в процессе его набухания происходят изменения, обусловленные изменением плотности при переходе пробы из твердого состояния в жидкое. Расчетная величина относительного или сравнительного изменения высоты при таком процессе составляет 2,5 %.

Х1.3 Тепловое расширение проб также может вызывать изменения, которые могут быть рассчитаны на основе коэффициента теплового расширения СВМПЭ. Относительные изменения при температуре 130 °С составляют менее 0,05 %.

Х1.4 Масса зонда для контактного измерения проб может приводить к ложно низким значениям коэффициента набухания, если зонд оказывает давление на пробу. Такое воздействие будет зависеть от модуля образца, который, в свою очередь, зависит от степени набухания. Например, при воздействии давления в 1000 Па, высота пробы с модулем упругости 100 МПа уменьшится на 1 %.

Х1.5 Молекулы полимера в процессе подготовки образца, при компрессии, формовании или экструзии могут образовывать участки с молекулярными связями. Молекулярные связи могут застывать в форме уплотненного полимера, демонстрируя менее выраженное энтропическое состояние, чем случайно ориентированная полимерная сетка. Если испытуемый образец был получен в ходе обработки блока анизотропно ориентированного материала и был подвержен испытанию на набухание, полимерные цепи в ориентированном состоянии будут деформироваться сильнее, чем менее ориентированные цепи, и характер их линейного набухания будет различаться в этих ортогональных направлениях. Следовательно, для улучшения повторяемости/воспроизводимости испытаний ориентация основных направлений обработки при испытаниях должна соответствовать ориентации образцов. Коэффициент набухания может быть измерен в любом направлении, и оба результата должны быть включены в протокол.

Приложение ДА
(справочное)

Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного стандарта АСТМ

ДА.1

1.4 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

Метод применим для определения плотности сшивки, молекулярной массы между сшивками и количества повторяющихся элементов между сшивками. Данные характеристики присущи СВМПЭ, сшитому при помощи ионизирующего излучения или химическим способом. В методе описаны примеры экспериментальных приемов для выполнения этих измерений.

ДА.2

5 Значимость и применение

5.1 Настоящий метод испытаний разработан для получения показателей степени сшивки в сверхвысокомолекулярном полиэтилене, сшитом посредством ионизирующего излучения или химических веществ.

5.2 Результаты испытаний зависят от температуры испытаний, используемого растворителя и метода. Для сопоставления данных, полученных разными лабораториями, необходимо проводить испытания в одинаковых условиях и с использованием одинаковых реагентов.

5.3 Данные могут использоваться при анализе равномерного распределения дозы радиации при сшивании, фундаментальных исследованиях и при проверке качества продукции.

ДА.2

14 Прецизионность и систематическая погрешность

14.1 Таблицы 1 и 2 основаны на результатах межлабораторных испытаний, проведенных в 2001 г. с использованием четырех наборов образцов сверхвысокомолекулярного полиэтилена, испытанных в шести лабораториях. Для всех наборов образцы были подготовлены одновременно одной лабораторией. Каждая лаборатория проводила испытания трех образцов.

14.1.1 Образцы сверхвысокомолекулярного полиэтилена по NIST Reference® 8456 были представлены в форме кубиков с высотой 5 мм, упакованных в азоте и облученных четырьмя различными дозами гамма-излучения (54,2, 71,5, 89,2, и 110,1 кГр).

Таблица 1 — Обзор показателей воспроизводимости s_R и повторяемости s_r по коэффициенту набухания q, плотности сшивок v и молекулярному весу между сшивками M_c

Доза, кГр	Коэффициент набухания q	Плотность сшивок v_d, моль/дм^3	Молекулярная масса между сшивками M_c, г/моль
54,2	3,37 ± 0,26	0,133 ± 0,017	7650 ± 1010
71,5	3,12 ± 0,24	0,151 ± 0,021	6720 ± 920
89,2	3,12 ± 0,24	0,152 ± 0,020	6 700 ± 890
110,1	2,97 ± 0,31	0,170 ± 0,032	6150 ± 1190

Таблица 2 — Обзор показателей воспроизводимости s_R и повторяемости s_r по коэффициенту набухания q, плотности сшивок v и молекулярной массе между сшивками M_c

Доза, кГр	Неопределенность q		Неопределенность v_d		Неопределенность M_c	
	s_r, %	s_R, %	s_r,%	s_R, %	s_r, %	s_R, %
54,2	3,0	7,8	4,7	12,8	5,1	13,2
71,5	2,3	7,8	4,3	13,6	4,0	13,7
89,2	1,9	7,5	3,7	13,5	3,3	13,3
110,1	5,4	10,5	9,4	18,7	10,1	19,3

14.2 Эти данные свидетельствуют о том, что в диапазоне доз радиации, используемых для сшивания СВМПЭ для применения в ортопедии, измерение коэффициента набухания сопряжено со стандартной внутрилабораторной неопределенностью от 8 % до 11 %.

14.3 Концепция r и R — если значения S_r и S_R — абсолютная и внутрилабораторная неопределенность, были рассчитаны по достаточно большому объему данных, а также для результатов, являющихся средними значениями по испытаниям 3 образцов:

14.3.1 *Повторяемость, r* — Сравнение двух результатов испытаний для одного материала, полученных одним и тем же оператором с помощью того же оборудования в тот же день. Два результата испытания не должны считаться равноценными, если они отличаются более чем на r для этого материала.

14.3.2 *Воспроизводимость R* — Сравнение двух результатов испытаний для одного материала, полученных разными операторами с помощью разного оборудования в разные дни. Два результата испытания не должны считаться равноценными, если они отличаются более чем на R для этого материала.

14.3.3 Вероятность правильности суждений в соответствии с п. 14.3.1 или 14.3.2 будет приблизительно составлять 95 % (P = 0,95).

14.4 В настоящее время не существует признанного стандарта, на котором может основываться оценка систематической погрешности для настоящего метода испытаний.

ДА.3

Приложение Х2

Пояснение избранных статистических терминов (согласно практическим указаниям АСТМ Е 691):

s_r — Стандартное отклонение повторяемости;

s_R — Стандартное отклонение воспроизводимости;

S_r — Неопределенность абсолютной повторяемости,

S_R — Неопределенность абсолютной воспроизводимости.

Приложение ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта	Структура стандарта АСТМ Д5028—09
1 Область применения (1)	1 Область применения
2 Нормативные ссылки (2)	2 Ссылочные документы
3 Термины и определения (3)	3 Терминология
4 Сущность метода (4)	4 Сущность метода
5 Аппаратура (6)	5 Значимость и применение*
6 Реактивы (7)	6 Аппаратура
7 Образцы для испытаний (8)	7 Реактивы
8 Подготовка к проведению испытаний (9)	8 Предупреждение об опасности**
9 Проведение испытаний (10)	9 Образцы для испытаний
10 Обработка результатов (11,12)	10 Проведение определения
11 Протокол испытаний (12)	11 Вычисление коэффициента набухания
Приложение Х1	12 Вычисление плотности сшивки и молекулярной массы между сшивками
Приложение ДА (справочное) Оригинальный текст невключенных структурных элементов примененного стандарта АСТМ	13 Протокол испытаний
Приложение ДБ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта АСТМ	14 Прецизионность и погрешность
	15 Ключевые слова***
	Приложение Х1
	Приложение Х2

* Данный раздел исключен, т. к. носит поясняющий характер.
** Данный раздел исключен, т. к. его положения размещены в других разделах настоящего стандарта.
*** Данный раздел исключен, ключевые слова приведены в библиографических данных.

Примечание — После заголовков разделов (подразделов) настоящего стандарта приведены в скобках номера аналогичных им разделов (подразделов) международного стандарта.

УДК 678.501.543:006.354 ОКС 83.080

Ключевые слова: полимерные композиты, параметры полимерной сетки, сшитый сверхвысокомолекулярный полиэтилен

БЗ 11—2017/38

Редактор *А.А. Кабанов*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 03.10.2017. Подписано в печать 27.10.2017. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,26. Тираж 23 экз. Зак. 2103.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru