

Запорников Вячеслав Андреевич

**Разработка полимерных материалов на
основе поликарбоната для создания
медицинских инструментов**

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Осипчик Владимир Семенович, заведующий
кафедрой технологии переработки пластмасс
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Бухаров Сергей Викторович, профессор
кафедры технологии композиционных
материалов, конструкций и микросистем
Московского авиационного института

кандидат технических наук
Подорожко Елена Анатольевна,
старший научный сотрудник лаборатории
криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН

Ведущая организация: Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая
Григорьевича Столетовых

Защита состоится «23» декабря 2015 г. в ____ часов ____ минут на заседании
диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г.
Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале университета (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им.
Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ 20____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

 Биличенко Ю.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Медицина всегда ставит задачи перед разными областями науки и техники в решении проблем сохранения здоровья и жизни людей, в том числе при создании медицинских инструментов (МИ). Важнейшей задачей, в этом случае, является получение новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) для разработки современных технологий производства более качественных и совершенных медицинских инструментов. По функциональным свойствам изделия из полимерных материалов успешно конкурируют с аналогичными образцами из традиционных материалов – металлов, стекла, натурального каучука, значительно превосходя их по технико-экономическим показателям. Медицинские инструменты из традиционных материалов обладают рядом существенных недостатков по сравнению с полимерными: их труднее стерилизовать (условия стерилизации жестче), утилизация изделий из традиционных материалов очень сложная многоэтапная задача.

Одним из наиболее перспективных полимерных материалов для использования в медицинской инструментарию является поликарбонат (ПК). Обладая высокими механическими показателями – разрывной прочностью, жесткостью, ударными характеристиками, высокой прозрачностью, стойкостью к агрессивным средам и т.д., он одновременно характеризуется высокой инертностью в биологических средах и хорошо поддается стерилизации. Широкая сырьевая база и достаточно низкая стоимость определяет применение поликарбоната в различных отраслях техники. Однако для создания полимерного композиционного материала для медицинских целей, необходим комплексный подход к решению задач, связанных с устранением имеющихся недостатков данного полимера – повышение модуля упругости, снижение его токсичности и стоимости изделий на основе разрабатываемого материала за счет введения добавок как органической, так и неорганической природы.

Проведенная работа, посвященная созданию композиционного материала на основе поликарбоната с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками, является весьма актуальной в сфере здравоохранения для создания медицинских инструментов, некоторых деталей и корпусов медицинской техники нового поколения, так как перспектива разработки полимерных композитов для медицинских целей по заведомо более низкой цене очень привлекательна.

Цель работы. Разработка композиционного материала на основе поликарбоната с улучшенными эксплуатационными и технологическими свойствами для производства изделий функционального назначения, включая медицинские инструменты.

Для достижения указанной цели работа проводилась в следующих направлениях:

- разработка ПКМ на основе поликарбоната за счет его модифицирования полимерами различной химической природы, нанодобавками, стеклянными микросферами и волокнистыми наполнителями.

- разработка оптимального состава и исследование комплекса свойств композиционных материалов на основе поликарбоната, в том числе изучение острой токсичности разработанных композитов;
- разработка эффективного технологического процесса производства опытных изделий функционального назначения с использованием высокопроизводительного технологического оборудования.

Научная новизна работы заключается в следующем:

– проведено исследование влияния углеродных нанодобавок различной формы на структуру и свойства поликарбоната. Показано, что эффект увеличения физико-механических характеристик ПК наблюдается у композитов, содержащих углеродные нанодобавки до 0,4 мас.%, при сохранении на высоком уровне технологических параметров переработки.

– выявлен эффект увеличения скорости сдвига от напряжения сдвига и снижения энергии активации вязкого течения при введении малых количеств углеродных нанотрубок в поликарбонат, что позволяет снизить температуру переработки, уменьшая вероятность протекания деструктивных процессов.

– при исследовании надмолекулярного строения получаемых композитов установлено, что образуется менее дефектная структура, способствующая снижению десорбции опасных низкомолекулярных веществ из матрицы поликарбоната, уменьшая токсичность получаемых материалов.

– показано что под действием сдвиговых напряжений в процессе переработки поликарбоната не происходит разрушения полых стеклянных микросфер. Выявлено, что их введение приводит к улучшению текучести и физико-механических характеристик поликарбоната, в том числе вторичного.

– показана эффективность регулирования свойств наполненных композиционных материалов на основе поликарбоната, содержащих базальтовое волокно, за счет совместного введения оптимального количества модификаторов и наполнителя, что способствует увеличению деформационно-прочностных характеристик, повышению модуля упругости и увеличению показателя текучести расплава.

Практическая значимость работы. Разработаны методы модификации поликарбоната соединениями различной химической природы, позволившие в широких пределах регулировать комплекс технологических и эксплуатационных характеристик материалов на его основе. При исследовании комплексного влияния модификаторов на свойства поликарбоната подобраны высокоэффективные комплексные добавки.

Установлено существенное влияние малых количеств углеродных нанодобавок на структуру и свойства поликарбоната, что позволяет повысить физико-механические характеристики композитов на его основе на 10-30%.

При исследовании токсичности разработанных материалов на основе поликарбоната, показано, что они не превышают предельно допустимые концентрации

бензапирена, формальдегида, ацетальдегида и фенола, и поэтому могут быть рекомендованы для создания изделий медицинского назначения.

Установлено равномерное распределение микросфер в полимерной матрице поликарбоната и показано, что при их введении происходит снижение усадки, увеличение прочности при изгибе практически на 10% и рост текучести композита на 25%.

Установлено, что полые микросферы эффективны в роли модификатора при введении в наполненные полимерные композиционные материалы, а также в роли реологической добавки при переработке вторичного поликарбоната за счет снижения пульсации расплава и повышения стабильности процесса переработки.

Показано, что термоэластопласт на основе стирол-этилен-бутилен-стирольного блок-сополимера (СЕБС) значительно повышает ударную вязкость композиций на основе поликарбоната.

Армирование поликарбоната базальтовым волокном значительно улучшает его деформационно-прочностные характеристики и снижает усадку, тем самым повышая размерную стабильность изделий по сравнению со стеклянным волокном.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на VIII, IX и X Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2012», «МКХТ-2013» и «МКХТ-2014» (Москва 2012, 2013 и 2014), и на Международной научно-технической конференции «INTERMATIC-2014» (Москва 2014).

Объекты и методы исследования. В работе в качестве матрицы были выбраны поликарбонаты марок: «LEXAN 124R» - производство «General Electric Plastics», Нидерланды; «Carbomix-20FC» - производство ООО «Гамма-пласт», Россия; «PC-010» - производство ОАО «Казаньоргсинтез», Россия, с показателем текучести расплава (ПТР) 25, 26 и 10 г/10мин соответственно; вторичный поликарбонат (ВПК), представляющий отходы производства сотового листа марки «SELLEX» фирмы «Кронос Москва», которые предварительно измельчались на заводе до частиц с размером 5-6мм – «LEXAN 124R» окрашенный гидрохиноновым красителем.

В качестве модификаторов и наполнителей были выбраны: АБС-пластик с ПТР 9 г/10мин марки STAREX SV-0167, производитель «Samsung», Южная Корея; углеродные нанотрубки (УНТ) фирмы «ARKEMA» Graphistrength CM12-30, Франция, трубки состоят из 10- 15 слоев с внешним диаметром от 10 до 15 нм, длиной от 1 до 15 мкм и средней плотностью $50 \div 150 \text{ кгс/м}^3$; линейный термоэластопласт (ТЭП)- SEBS 9551 (СЕБС) фирмы «LCY Chemical Corp.», Тайвань; рубленое базальтовое волокно (б/в) БС 13-6,4(1/4")-KB11, ООО «Каменный век», г. Дубна, Россия; рубленое стеклянное волокно (с/в) OCV 415A-4С, производитель «OWENS CORNING COMPOSITE MATERIALS»; полые стеклянные микросферы (ПСМС) МС-ВП-А9 гр. 2л, производитель НПО «Стеклопластик», Россия.

Смешение компонентов происходило в расплаве в цилиндре экструдера. Образцы для определения физико-механических показателей получали методом литья под давлением на термопластавтомате KYASY 105/32. Определение физико-механических, реологических, термомеханических, диэлектрических характеристик и микротвердости

определяли по стандартным методикам. Структуру образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия, Зеленоград), режим сканирования контактный. Фрикционные испытания проводились на торцевой машине трения типа И-47К54. Определение ПДК бензапирена, формальдегида, ацетальдегида и фенола проводили на хромато-масс-спектрометре «Clarus 600С», газовом хроматографе «Clarus 600GC» с приставкой «Turbo-Matrix 40 Trap Headspace Sampler» и на жидкостном хроматографе «Цвет-Яуза». Изучение острой токсичности проводили в условиях внутрибрюшинного введения водных вытяжек белым мышам.

Результаты работы и их обсуждение

1. Разработка материалов на основе поликарбоната с улучшенными физико-механическими свойствами

1.1. Модификация поликарбоната полимерами различной природы

В виду того, что поликарбонат, предназначенный для медицинских целей, должен обладать достаточно высокой стойкостью к УФ излучению была исследована возможность его модификации термоэластопластом СЕБС, который помимо того, что имеет допуск для контакта с пищевыми продуктами, обладает превосходной стойкостью к воздействию озона, УФ излучения, слабых щелочей и кислот, бактериям и грибкам.

Сравнительный анализ полученных результатов деформационно-прочностных исследований показывает, что введение термоэластопласта в состав композиций с поликарбонатом положительно влияет на ударную вязкость, при этом другие свойства изменяются незначительно (табл.1); исследование проводилось при различных скоростях испытаний, ударную вязкость определяли на образцах с надрезом.

Таблица 1. Физико-механические свойства материалов на основе ПК, модифицированных ТЭП

Композиция	A, кДж/м ²	σ _и , МПа	σ _p , МПа			ε, %			У, %	ПТР, г/10 мин
			Скорость испытания, мм/мин							
			10	20	230	10	20	230		
РС-010 (ПК)	13	80	-	58	-	-	172	-	0,70	10
ПК+3мас.%СЕБС	37	76	-	52	-	-	190	-	0,75	7
Lexan (L)	12	78	53	-	61	30	-	17	0,78	25,5
L+2мас.%СЕБС	39	74	47	-	55	21	-	19	0,70	26,5

Введение СЕБС в количестве 2-3 мас.% обеспечивает рост ударной вязкости образцов с надрезом более чем в 2 раза. Прочность при изгибе и разрыве остается практически неизменной, усадка образцов меняется незначительно.

Для удешевления готовой продукции и улучшения технологичности процесса переработки был выбран способ модификации поликарбоната полимерами близкого строения. В качестве модификатора был выбран АБС-пластик, так как известно, что он хорошо совмещается с поликарбонатом и за счет эластичных полибутадиеновых блоков может повышать его трещиностойкость, а композиции ПК/АБС гораздо технологичнее, чем исходный ПК.

При введении в ПК оптимального содержания АБС-пластика 5 мас.% удается повысить ударную вязкость, прочность при изгибе, прочность при разрыве, снизить технологическую усадку. Было отмечено, что повышение стабильности процесса переработки проявляется в снижении пульсаций при экструзии. Увеличение содержания сверх оптимального способствует ухудшению проведения процесса переработки и снижению прочностных характеристик композиций.

1.2. Модификация поликарбоната наноразмерными наполнителями

Для исследования возможности увеличения физико-механических показателей ПК, таких как прочность при изгибе и растяжении, были использованы углеродные нанодобавки (УНД). Получена зависимость прочностных характеристик КМ от содержания многослойных нанотрубок (табл.2).

Таблица 2.

Прочностные и технологические характеристики ПК, модифицированного УНТ

Композиция	A, кДж/м ²	$\sigma_{и}$, МПа	$\sigma_{р}$, МПа	ϵ , %	У, %	ПТР, г/10 мин
ПК	12	78	61	17,5	0,78	25,5
ПК+0,2 мас.%УНТ	18	90	67	17	0,62	20
ПК+0,4 мас.%УНТ	15,5	85	66	16	0,61	23
ПК+0,8 мас.%УНТ	9,0	82	64	16	0,60	21

На рис. 1 представлены зависимости скорости сдвига исследуемых полимерных материалов от напряжений сдвига при температуре 280°C. Кривые течения расплавов, содержащих УНТ, находятся выше кривой течения исходного ПК, то есть для системы ПК-УНТ характерны более высокие скорости сдвига во всем исследуемом диапазоне напряжений сдвига, что по всей вероятности может быть связано со структурными изменениями, сопровождаемыми увеличением подвижности надмолекулярных образований. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, полученными при исследовании энергии активации вязкого течения в диапазоне температур 250÷280°C, представленными на рис. 2.

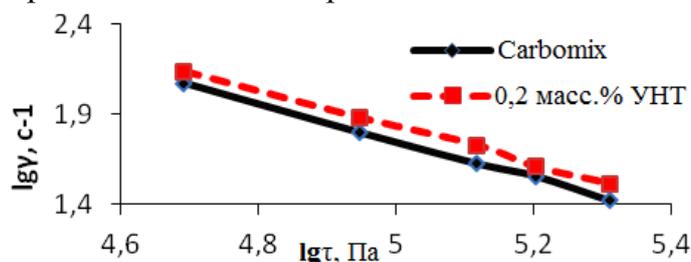


Рис.1. Кривые течения ПК и ПК+0,2мас.% УНТ при 280 °С

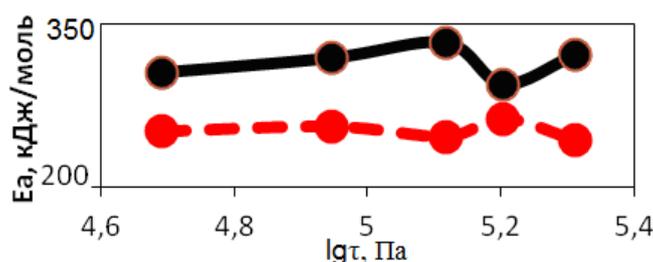


Рис.2. Энергия активации вязкого течения ПК+0,2 мас.% УНТ

Как видно из приведенных данных в таблице 2, введение нанотрубок более 0,4 мас.% приводит к снижению ударной вязкости (A) образцов с надрезом ниже показателей исходного ПК, что объясняется увеличением дефектности образцов, очевидно, за счет роста числа и размеров образующихся агломератов УНТ, что хорошо заметно на снимках атомно-силовой микроскопии, представленных на рисунках 3 и 4. На рисунке 1 показано, что размеры агломератов УНТ меньше, чем на снимке 2. Из результатов таблицы 2 видно, что возрастает прочность при изгибе ($\sigma_{и}$) и разрыве ($\sigma_{р}$), а также снижается усадка (У).

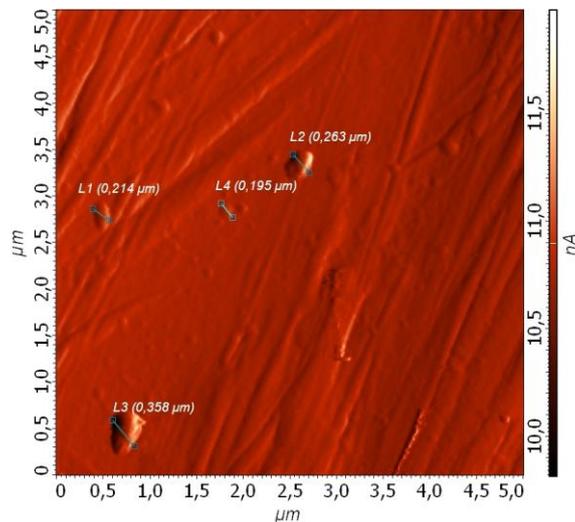
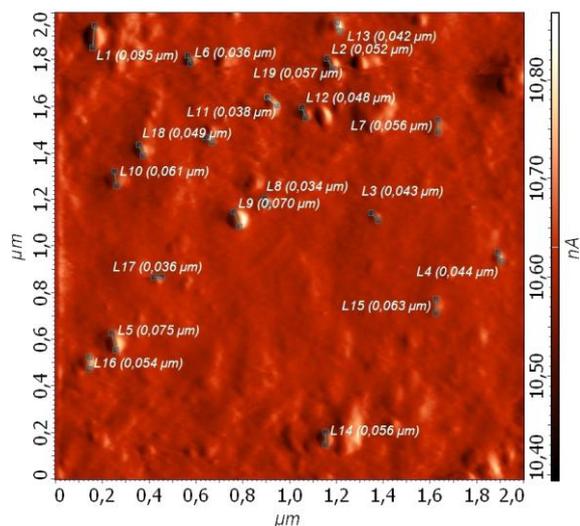


Рис.3. АСМ снимок ПК+0,2мас.% УНТ

Рис.4. АСМ снимок ПК+0,4мас.% УНТ

Исследования проводились с углеродными нанодобавками различной природы: в работе использовались углеродные нанотрубки, полученные с различной концентрацией Mo/Co катализатора – УНТ (0,5%) и УНТ (5%), углеродные нановолокна (УНВ) и углеродные графены (УНГ). В качестве оптимальной была выбрана концентрация всех углеродных добавок 0,2 мас.%, исходя из данных таблицы 2.

Таблица 3. Физико-механические характеристики композитов на основе поликарбоната с нанонаполнителями

Композиция	A, кДж/м ²	σ_p , Мпа	ϵ , %	$\sigma_{из}$, Мпа	У, %	ПТР, г/10мин
ПК	12	61	17,5	78	0,78	25,5
ПК+0,2 мас.%УНВ	17	65	17	82	0,70	27
ПК+0,2 мас.% УНГ	15	63	18,5	81	0,59	26
ПК+0,2 мас.%УНТ(0,5%)	14	64	17	85	0,61	26
ПК+0,2 мас.%УНТ(5%)	13	63	18	84	0,68	31

Как видно из данных таблицы 3, прочностные и технологические характеристики заметно увеличиваются при введении УНД, что может быть связано со снижением дефектности структуры разработанных композиционных материалов.

1.3. Модификация поликарбоната микросферами

Ввиду того, что поликарбонат обладает низкой трещиностойкостью, а изделия на его основе при эксплуатации (особенно при воздействии УФ излучения) склонны к растрескиванию, было принято решение повысить устойчивость к трещинообразованию путем введения в состав ПК полых стеклянных микросфер (ПСМС), которые представляют собой легкий сыпучий порошок белого цвета, состоящий из отдельных полых частиц правильной сферической формы размером от 2 до 200 мкм, в основном использовались микросферы размером от 15 до 125 мкм.

Полученные результаты АСМ-микроскопии показали, что в образцах ненаполненного поликарбоната при температуре переработки 280 °С образуются по-видимому фибриллярные структуры (рис. 5.). По всей вероятности, это может быть связано, с тем, что при экструзии расплава и дальнейшем его охлаждении до 90 °С, происходит частичная кристаллизация, при этом поликарбонат находится в

стеклообразном состоянии и наряду с ближним порядком (аморфные области) появляются упорядоченные области дальнего порядка (кристаллические области). Также в данном материале были обнаружены, по-видимому, сферолиты радиального типа, что свидетельствует о росте степени кристалличности материала.

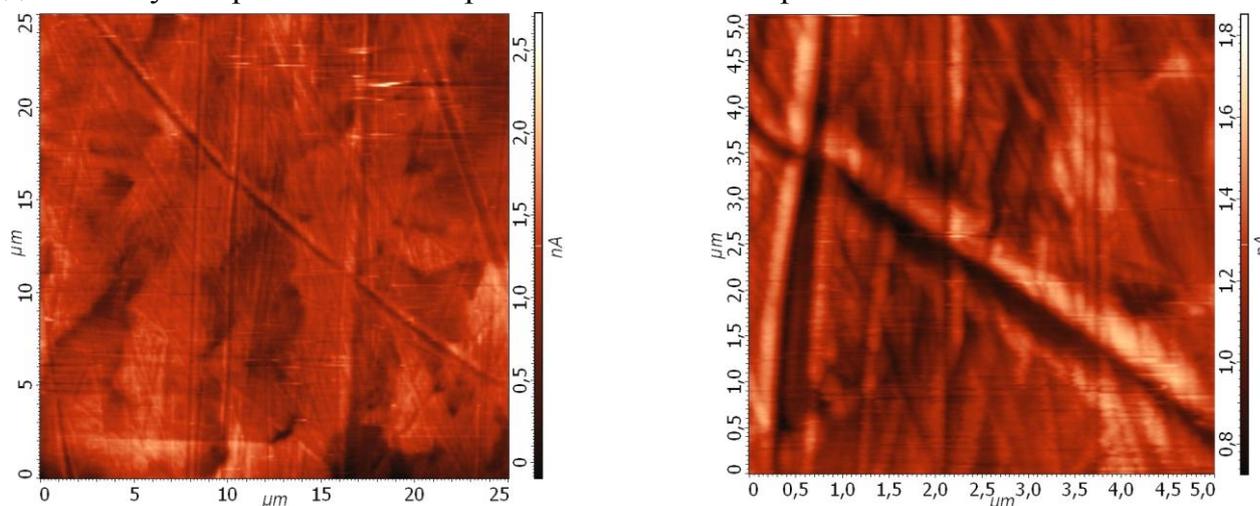


Рис.5. Структура ПК при введении 1мас.% ПСМС а) масштаб 25x25 мкм б) 5x5 мкм

Для анализа распределения микросфер в композиции поликарбоната после переработки был получен трехмерный снимок участка образца (лопатки) представленный на рисунке 6. Из данного снимка видно, что шероховатость поверхности образца составляет 1,5 мкм, что соответствует шероховатости формы, на которой получали образцы. На рисунке 7 показано распределение микросфер в матрице и их изменение после переработки. На данных рисунках видно, что микросферы не разрушаются, не растрескиваются и не изменяют свою геометрическую форму.

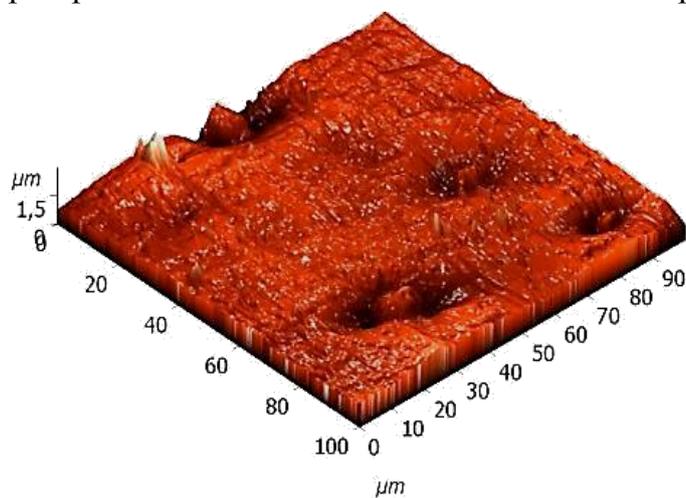


Рис.6. 3d изображение участка образца

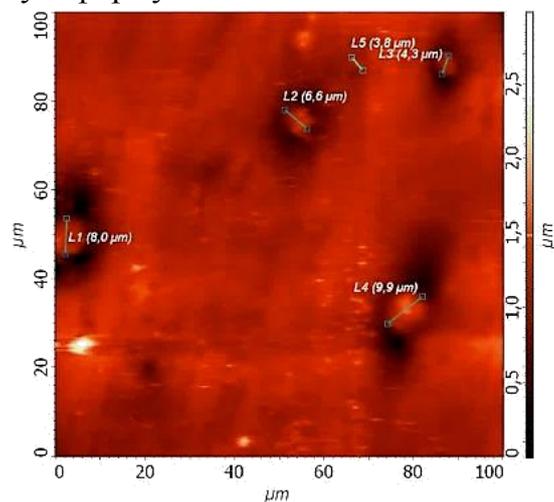


Рис.7. 1 мас.% ПСМС в матрице ПК после переработки

Данные исследования физико-механических свойств ПК представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Свойства поликарбоната, наполненного полыми стеклянными микросферами

Композиция	A, кДж/м ²	E _p , ГПа	σ _и , Мпа	ε, %	У, %	ПТР, г/10 мин
ПК	70	2,2	78	173	0,70	10
ПК+1 мас.% ПСМС	69	2,1	83	177	0,65	12,5

В таблице 4 представлены физико-механические характеристики исходного поликарбоната и композиции с оптимальным содержанием (1 мас.%) микросфер и показано, что их введение приводит к увеличению прочности при изгибе, относительного удлинения, показателя текучести расплава и снижению технологической усадки.

1.4. Разработка композиций поликарбоната на основе волокнистых наполнителей

Современная экономика требует создания материалов не только с высокими характеристиками, но и доступных, с низкой стоимостью. Поэтому большие возможности в повышении свойств заложены в применении недорогих и эффективных наполнителей, к которым, безусловно, относится базальт и его производные. Наполнение поликарбоната волокнистыми наполнителями производилось от 2,5 до 30 мас.%, такое содержание волокна связано с техническими характеристиками оборудования, на котором изготавливались образцы и с трудностью переработки высоковязкой наполненной композиции. Оптимальным содержанием при исследовании оказалось 30 мас.% базальтового волокна.

Оценка эффективности наполнителя на свойства поликарбоната оценивалась по его влиянию на деформационно-прочностные и технологические характеристики, результаты представлены в таблице 5. Для сравнения в таблице представлены свойства стеклонаполненного ПК.

Таблица 5.

Свойства волокнистых композитов на основе ПК

Композиция	A, кДж/м ²	σ_n , МПа	E_n , ГПа	У, %	ПТР, г/10 мин
ПК	70	78	2,3	0,70	10,0
ПК + 30 мас.% с/в	37	108	4,7	0,37	4,0
ПК + 30 мас.% б/в	30	128	5,0	0,22	5,5

Результаты, представленные в табл. 5, могут свидетельствовать о том что, содержание базальтового волокна в количестве 30 мас.% оказывает большее влияние на свойства получаемого композиционного материала. Так, модуль упругости при изгибе выше, чем в композиции со стекловолокном, и более чем в 2 раза выше, чем у исходного поликарбоната. Композиция с содержанием 30 мас.% базальтового волокна технологичнее аналогичных со стекловолокном за счет более высоких значений ПТР, вместе с тем было отмечено, что нагрузка на двигатель оказывается выше для стеклонаполненных композитов и составляла $\approx 80\%$ от максимальной, а для базальтонаполненных 70-75%. Значительно меньшие значения технологической усадки при наполнении базальтом по сравнению даже со стеклонаполненным ПК, по-видимому, связаны с процессами образования более плотной упаковки композита. Ударная вязкость при введении базальтового волокна, при этом соизмерима со значениями полученными при введении стеклянного волокна.

Ввиду того, что разрабатываемый материал предполагается в дальнейшем использоваться в качестве деталей и корпусов медицинских приборов, изучение температурно-частотных характеристик композиционных материалов на основе поликарбоната являлось необходимой задачей, решение которой осуществлялось путем

исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного сопротивления. Для этого были исследованы электроизоляционные свойства композитов ПК-б/в при содержании базальтового волокна до 30 мас. %.

В таблице 6 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) в поликарбонатах марок Carbomix и Lexan. Видно, что разница в значениях ϵ незначительна, значения ϵ представлены в температурном диапазоне 20-150°C и лежат в пределах 2,74-3,08. Причем снижение ϵ с 3,05 до 2,74 при повышении температуры от 20 до 120°C, очевидно, обусловлено тепловым расширением полимера.

Введение в ПК 5 мас. % базальтового волокна практически не влияет на диэлектрическую проницаемость (табл. 6). В то же время температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь существенно изменяется. Максимум $\text{tg}\delta$ в области 50-60°C сдвигается на 10°C в сторону более высоких температур, максимум α' вырождается, а максимум α при 150°C сдвинулся на 5°C в область высоких температур.

Таблица 6. Электроизоляционные свойства композитов на основе поликарбоната с различным содержанием базальтового волокна

Композиция	ϵ при 1 МГц	$\text{tg}\delta$ при 1 МГц	$\rho_v \times 10^{12}$, Ом*м
Carbomix	3,11 / 3,20	0,0082 / 0,1000	79,4 / 1,38
Lexan	3,10 / 2,89	0,0042 / 0,0035	151,0 / 10,0
Lexan +5 мас. % б/в	3,13 / 2,96	0,0177 / 0,0149	25,7 / 3,75
Lexan +30 мас. % б/в	3,20 / 3,20	0,0042 / 0,100	19,5 / 3,72

(В числителе значение при 25 °С, в знаменателе при 120 °С)

Измерения $\text{tg}\delta$ композиции ПК с 30 мас. % базальтового волокна показывают, что максимумы при 30 и 55°C исчезают, максимум α' выродился, а максимум α (стеклование) сдвигается в область 170°C по сравнению с исходным ПК. После введения базальтового волокна неоднородности структуры ПК сглаживаются, материал становится более однородным.

Установлено, что введение базальтового волокна способствует улучшению ряда физико-механических свойств, особенно модуля упругости при изгибе, а также снижению, либо вырождению дополнительных максимумов диэлектрических потерь, связанных со структурной неоднородностью. Температура стеклования при этом повышается на 5-15°C, тогда как электроизоляционные свойства после введения базальтового волокна не ухудшаются.

Проведенные комплексные исследования влияния наполнителей и модификаторов показали возможность регулирования свойств поликарбоната в широких пределах. Показана эффективность использования полимеров различной природы, введение которых привело к резкому росту ударной вязкости с надрезом и повышению стабильности процесса переработки – снижению пульсаций. Введение углеродных нанодобавок позволяет управлять структурой и свойствами получаемых композитов, помимо этого введение УНД приводит к снижению энергии активации вязкого течения, что в свою очередь позволяет снизить энергозатраты на производстве. Наполнение ПК дисперсным

наполнителем, в качестве которого выбраны полые стеклянные микросферы, также позволяет повысить производительность процесса переработки и прочностные характеристики. Показана эффективность использования базальтового волокна по сравнению со стеклянным: при использовании б/в достигаются более высокие прочностные и технологические характеристики по сравнению с традиционным стеклянным волокном.

Исходя из полученных результатов, исследовалось комплексное влияние выбранных модификаторов и наполнителей на свойства как исходного поликарбоната, так и наполненного.

2. Исследование комплексного влияния выбранных наполнителей и добавок на свойства композитов на основе ПК

Для оценки взаимного влияния модификаторов и наполнителей на поликарбонат были изготовлены композиции с различным содержанием добавок. При исследовании свойств полученных композитов было установлено комплексное влияние выбранных добавок на ПК: в некоторых случаях наблюдается синергизм.

Таблица 7. Результаты совместного влияния нанодобавок и модификаторов на свойства ПК

Композиция	А, кДж/м ²	σ _и , МПа	σ _р , МПа		ε, %		У, %	ПТР, г/10 мин
			Скорость испытания, мм/мин					
			10	230	10	230		
ПК	12	78	53	61	30	17	0,78	25,5
ПК + 2 мас.% СЕБС + 0,2 мас.% УНТ	20	78	48	57	14	18	0,69	22,0
ПК + 3 мас.% СЕБС + 1 мас.% ПСМС	23	79	49	58	17	20	0,63	26,0
ПК + 5 мас.% АБС + 0,2 мас.% УНТ	8	87	52	61	13	16	0,72	24,0

В смеси, содержащей 0,2 мас.% УНТ и 2 мас.% СЕБС, наблюдается увеличение ударной вязкости с надрезом практически в 2 раза и снижение усадки, остальные параметры находятся на уровне исходного ПК (таблица 7).

В смеси, содержащей 5 мас.% АБС и 0,2 мас.% УНТ, значение ударной вязкости для образцов с надрезом несколько уменьшается относительно исходного ПК, при этом прочность при изгибе значительно возрастает, а прочность при разрыве находится на том же уровне вне зависимости от скорости испытания. Относительное удлинение при разрыве не меняется в зависимости от скорости испытания, снижается технологическая усадка.

При введении в ПК 3 мас.% СЕБС + 1 мас.% ПСМС происходит рост ударной вязкости в 2 раза, незначительное увеличение прочности при изгибе, значительное снижение технологической усадки, рост ПТР и незначительное уменьшение прочности и относительного удлинения при разрыве.

Из табл.7 видно, что введение в ПК комплексной добавки содержащей СЕБС и ПСМС является более оптимальной, чем УНТ и СЕБС или УНТ и АБС-пластика.

Для улучшения процесса переработки наполненных композиций была исследована возможность введения комплексной добавки СЕБС и ПСМС в композиции ПК с б/в, что позволяет значительно снизить нагрузку на экструзионное оборудование при сохранении

на высоком уровне прочностных свойств, помимо этого введение комплексной добавки позволяет повысить значения ПТР более чем в 2 раза (по сравнению с композицией ПК-30мас.% б/в), результаты представлены в таблице 8.

Таблица 8. Влияние комплексной добавки на свойства базальтопластика

Композиция	A, кДж/м ²	σ_p , МПа	$\sigma_{и}$, МПа	E _p , ГПа	E _и , ГПа	У, %	ПТР, г/10 мин
1	70	30	78	2,2	2,3	0,70	10
2	45	40	109,5	14,9	4,3	0,30	7
3	55	34	113	16,0	4,2	0,35	8

(1-ПК; 2-ПК+3мас.% СЕБС+30мас.% б/в; 3-ПК+3мас.% СЕБС+30мас.% б/в+1мас.% ПСМС)

Из результатов таблицы 8 можно выделить увеличение модуля упругости при растяжении и изгибе практически в 7 и в 2 раза соответственно для модифицированных наполненных КМ по сравнению с исходным ПК, достаточно низкую усадку полученных изделий, высокие прочностные характеристики. Из представленных данных видно, что удается повысить ударную вязкость без надреза (образцы при этом не разрушались, оценка производилась, по величине отклонения молота), тем самым подтверждается эффективность разработанного модификатора.

Сравнительный анализ результатов исследования комплексного влияния модификаторов (табл.8) показывает, что наилучшие результаты достигаются при введении в поликарбонат 30 мас.% базальтового волокна, 1 мас.% полых микросфер и 3 мас.% СЕБС: увеличивается прочность при изгибе, снижается усадка, резко возрастают модули упругости при изгибе и растяжении.

3. Изучение содержания токсических веществ в разработанных композитах

Поскольку разрабатываемый материал предполагается использовать для изделий медицинского назначения – медицинструментов, деталей медицинских приборов и т.д., то необходимо провести его тщательную токсикологическую оценку. Это связано с тем, что процесс переработки поликарбоната осуществлялся при температурах, близких или превосходящих начальные температуры термоокислительной деструкции.

Продукты термической и термоокислительной деструкции могут присутствовать в материале в сорбированном виде, оказывая токсичное воздействие на организм, которое непосредственно не связано с химической природой и структурой исходного полимера.

Изучение острой токсичности проводили в условиях внутрибрюшинного введения водных вытяжек из образцов поликарбоната белым мышам. На протяжении всего периода наблюдения не отмечено гибели подопытных животных, изменений внешнего вида, поведения, двигательной активности по сравнению с контрольной группой животных. При вскрытии животных не выявлено патологических изменений внутренних органов и тканей, также не отмечено раздражающего действия на брюшину и органы брюшной полости. Коэффициенты масс внутренних органов опытных животных не имеют статистически достоверных отличий от аналогичных показателей контрольных животных. Водные вытяжки из образцов поликарбоната не проявили гемолитического действия в опытах «инвитро» с изолированными эритроцитами кроликов. Допустимое значение

гемолитической активности для ПК составляет менее 2,00%, измеренное значение составило 0,07%.

По результатам проведенного исследования образец ПК по токсикологическим и санитарно-химическим показателям отвечает требованиям нормативной документации, в результате чего данный материал может быть рекомендован для изготовления медицинских инструментов, кратковременно контактирующих с тканями организма.

Содержание токсических веществ в изделиях медицинского назначения строго контролируется в соответствии с нормативной документацией, поэтому в разработанных композитах необходимо было определить некоторые токсичные вещества, а именно: бензапирен, формальдегид, ацетальдегид и фенол - методом хромато-масс-спектрометрии.

В таблице 9 приведены данные хромато-масс-спектрометрии, в числителе значения при $t=24^{\circ}\text{C}$ в течение 20 ч, в знаменателе при $t=120^{\circ}\text{C}$ в течение 45 мин.

Таблица 9. Исследование водных вытяжек разработанных образцов

№	Масса изд., г	Объем воды, мл	Формальдегид, мг/дм ³	Ацетальдегид, мг/дм ³	Фенол, мг/дм ³	Бензапирен, мг/дм ³
	ПДК		0,05	0,2	0,001	0,001
1	10,59	265	<0,001 / 0,002	<0,001 / 0,0171	<0,0005 / 0,0024	<0,00001
2	10,60	265	0,021 / 0,024	0,021 / 0,022	<0,0005 / 0,0036	<0,00001
3	11,37	285	<0,001 / 0,0023	<0,001 / 0,0117	<0,0005	<0,00001
4	11,06	277	0,022 / 0,03	0,025 / 0,03	<0,0005	-

(1-30мас.% б/в + 3мас.% СЕБС + 1 мас.% ПСМС; 2-ПК; 3-0,2мас.% УНТ; 4-10мас.% б/в + 2мас.% СЕБС + 0,5мас.% ПСМС)

Бензапирен в анализируемых образцах при разной температуре и времени экспозиции отсутствует. Альдегиды (формальдегид и ацетальдегид) во всех анализируемых образцах при разных условиях экспозиции либо не превышают допустимые нормы, либо ниже чувствительности прибора, что соответствует предельно допустимым концентрациям.

Фенол в анализируемых образцах при времени экспозиции 20 часов и при температуре 24 °С ниже чувствительности прибора, что соответствует предельно допустимым концентрациям. При времени экспозиции 45 минут и температуре 120°С нормам ПДК соответствуют только два образца 3 и 4. Все остальные образцы превышают нормы ПДК вплоть до 20 раз.

Таким образом, выполненные токсикологические исследования показали, что все образцы не превышают критериев токсичности. Разработанные композиции ПК с модификаторами, нано- и волокнистыми наполнителями могут быть с успехом использованы для получения медицинских инструментов.

4. Переработка вторичного поликарбоната

Существующие полимерные медицинские инструменты - в основном одноразового использования, либо многократного, но с достаточно малым сроком эксплуатации. Количество разного рода операций и обследований с каждым годом увеличивается, в связи с этим количество отходов медицинских изделий также растет.

Исходя из этого, а также ввиду того, что ПК достаточно дорогой материал, для решения задачи утилизации отходов изделий из ПК необходимо было изучить возможность их переработки путем его предварительного компаундирования с исходным ПК и добавками и дальнейшей переработкой компаунда в изделия методом литья под давлением. В качестве вторичного ПК были взяты отходы производства фирмы SELLEX сотового листа из ПК той же марки, что использовалась в работе (LEXAN 124R).

Непосредственно переработать отходы производства ПК не представлялось возможным из-за его очень низкой вязкости даже при пониженных температурах (250-260°C). Причиной этого, скорее всего, является введение красителя на производстве, который резко снижает коэффициент трения на стенках цилиндра и на шнеке и, возможно, ускоряет деструктивные процессы, протекающие в материале, что влечет за собой снижение производительности процесса. В дальнейшем отходы производства вводили в исходный поликарбонат в количестве 20 мас. %.

Изучалось влияние вторичного поликарбоната (ВПК) на свойства исходного полимера. Для интенсифицирования процесса в систему ПК-ВПК вводились стеклянные микросферы путем приготовления суперконцентрата в поликарбонате.

Использовались стеклянные микросферы, которые подвергались предварительному прокаливанию в печи муфельного типа; эта стадия была необходима, так как микросферы гигроскопичны и вводился большой объем ПСМС. После этого прокаленные микросферы вводили в исходный поликарбонат в определенном массовом соотношении для приготовления суперконцентрата, который в дальнейшем вводился в композицию ПК-ВПК. В таблице 10 представлены данные технологических свойств полученных материалов.

Таблица 10. Технологические свойства композиций на основе исходного и вторичного поликарбоната

Композиция	ПТР, г/10 мин	Q, кг/час	V, м/с
ПК	9,0	1,04	0,049
ВПК	>50	-	-
ПК + 20мас.% ВПК	10,0	1,19	0,056
ПК + 20мас.% ВПК + 1мас.% ПСМС	12,0	1,22	0,057
ПК + 20мас.% ВПК + 2мас.% ПСМС	13,5	1,24	0,058
ПК + 20мас.% ВПК + 3мас.% ПСМС	14,5	1,25	0,059

Полученные данные показателя текучести расплава, производительности процесса переработки (Q) и линейной скорости экструдата (V) приведены в таблице 10. Введение 1 мас.% микросфер приводит к увеличению линейной скорости расплава композиции ПК+20мас.% ВПК, что коррелирует с данными, полученными в главе 2.3. Увеличение содержания микросфер приводит к незначительному росту линейной скорости экструдата. Производительность процесса (Q) при этом растет быстрее при введении 1мас.% ПСМС, увеличение содержания ПСМС также приводит к незначительному росту Q.

Помимо этого было установлено, что при введении микросфер удается снизить температуру процесса переработки с 280-290 °С до 260-270 °С, что в свою очередь позволит уменьшить энергозатраты при производстве.

Так как введение микросфер более 1 мас.% нецелесообразно (рост линейной скорости экструдата и производительности незначительный), то необходимо было изучить влияние микросфер на физико-механические свойства композиции в интервале концентраций от 0,25 до 1 мас.%. Результаты исследования представлены в таблице 11.

Как видно из данных таблицы 11, введение 1 мас.% ПСМС влияет на прочностные характеристики композита. Свойства полученной композиции (ПК+20мас.% ВПК+1мас.% ПСМС) оказываются выше, чем у исходного поликарбоната: растет прочность при изгибе и снижается усадка, ударная вязкость и прочность при разрыве остаются на уровне исходного ПК.

Таблица 11. Физико-механические свойства композиций исходного поликарбоната со вторичным

Композиция	A, кДж/м ²	σ_p , МПа	$\sigma_{и}$, МПа	ϵ , %	У, %
ПК	13	53	70	105	0,78
ПК + 20мас.% ВПК	9	50	65	50	0,83
ПК + 20 мас.% ВПК + 0,25 мас.% ПСМС	10	51	73	41	0,80
ПК + 20 мас.% ВПК + 0,5 мас.% ПСМС	11	52	74	38	0,75
ПК + 20 мас.% ВПК + 1 мас.% ПСМС	13	54	76	32	0,70

Увеличение ударной вязкости и прочности при изгибе по сравнению с композицией, содержащей 20 мас.% ВПК, при введении ПСМС обусловлено, по-видимому, способностью микросфер локализовать микротрещины и тем самым предотвращать их дальнейший рост. На следующем этапе эксперимента косвенно исследовалась трещиностойкость разработанных композиционных материалов.

Образцы для испытаний подвергались термоудару для создания дополнительных внутренних напряжений, результаты исследования представлены в таблице 12.

Таблица 12. Физико-механические свойства композиций исходного поликарбоната со вторичным после термоудара

Композиция	A, кДж/м ²	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ПК	10	52	34
ПК + 20 мас.% ВПК	9	47	20
ПК + 20 мас.% ВПК + 0,25 мас.% ПСМС	9	45	20
ПК + 20 мас.% ВПК + 0,5 мас.% ПСМС	11	49	22
ПК + 20 мас.% ВПК + 1,0 мас.% ПСМС	11	52	25

Проведенные исследования показывают возможность утилизации вторичного поликарбоната методами экструзии и литья под давлением путем его добавления в исходный полимер с получением конечных изделий с повышенными эксплуатационными и технологическими свойствами, показана возможность снижения температуры процесса переработки композитов, содержащих вторичный ПК. Помимо этого, косвенно можно утверждать, что введение сферических частиц ПСМС способствует увеличению трещиностойкости, так как удалось повысить прочность при разрыве до уровня исходного ПК, а в случае с ударной вязкостью – даже превзойти его.

Практическое применение полученных результатов

На основании проведенных исследований разработан композиционный материал и технология его получения на основе поликарбоната. Широкий спектр испытаний

показывает стабильность эксплуатационных и технологических характеристик этих материалов, а также рост физико-механических и технологических характеристик.

Показана возможность вторичной переработки ПК, при этом материал обладает улучшенными прочностными характеристиками.

На ООО «Гамма-пласт» изготовлена опытная партия композиционного материала на основе поликарбоната.

На основании проведенных исследований разработан ряд материалов, которые прошли успешные испытания в ФБУЗ "Центр гигиены и эпидемиологии в городе Москве" и могут быть рекомендованы в качестве конструкционных материалов функционального назначения, включая медицинские изделия.

Выводы

1. Разработаны композиционные материалы на основе модифицированного поликарбоната и различных нано- и волокнистых наполнителей с улучшенными физико-механическими и физико-химическими характеристиками для производства изделий медицинского и функционального назначения.
2. Показано, что введение углеродных наноматериалов улучшает процесс переработки – повышается показатель текучести расплава и повышаются прочностные характеристики – прочность при изгибе, прочность при разрыве, снижается технологическая усадка, ударная вязкость увеличивается на 40-50% по сравнению с исходным ПК. Выявлено, что углеродные наноматериалы способствуют снижению энергии активации вязкого течения, что в свою очередь уменьшает влияние деструктивных факторов.
3. Обнаружено, что введение полых стеклянных микросфер позволяет интенсифицировать процесс переработки поликарбоната методом экструзии, снижает температуру процесса приблизительно на 10-15 °С, что в свою очередь увеличивает энергоэффективность производства получаемых композиционных материалов. При этом их введение повышает прочность при изгибе и снижает усадку в композициях со вторичным поликарбонатом.
4. Методом АСМ установлено, что введение различного рода модификаторов и наполнителей влияет на структуру получаемых композитов на основе ПК. Также методом АСМ было установлено, что полые микросферы не разрушаются в процессе переработки.
5. Показано, что введение термоэластопласта в полимерную матрицу позволяет улучшить технологичность процесса переработки базальтопластиков на основе поликарбоната – снижается пульсация при экструзии, снижается нагрузка на двигатель, ПТР повышается на 30-50%.
6. Предложена технологическая схема получения базальтопластиков на основе поликарбоната и показано, что они обладают более высокими характеристиками по сравнению со стеклопластиковыми: прочность при изгибе выше на 20%, модуль упругости при изгибе – на 10%, усадка меньше на 50%.

7. Из разработанных композиционных материалов на основе поликарбоната получены образцы некоторых медицинских изделий, которые прошли успешные испытания на токсикологию. Получен акт испытаний образцов композитов на основе поликарбоната с положительными результатами.

Список публикаций

1. Запорников В.А., Осипчик В.С., Редькина А.А., Захаров Д.Б., Мишурова М.В., Кравченко Т.П. Исследование структурных и прочностных характеристик модифицированного поликарбоната // Пластические массы, № 3-4, 2014. С. 3-6. (переведена в SCOPUS: Zapornikov, V. A.; Osipchik, V. S.; Red'kina, A. A.; Zakharov, D. B.; Mishurova, M. V.; Kravchenko, T. P. Investigation of the structural and strength characteristics of modified polycarbonate // International Polymer Science & Technology. 2015, Vol. 42 Issue 7, pT15-T19. 5p.).
2. Запорников В.А., Осипчик В.С. Технология получения базальтопластика на основе поликарбоната // Пластические массы, № 5-6, 2014. С. 45-47.
3. Запорников В.А., Осипчик В.С., Редькина А.А., Влияние модифицирующих добавок на технологичность и физико-механические свойства поликарбоната // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология., 2014, Т. 57, № 4, С 65-67.
4. Запорников В.А.: Полимерная композиция для медицинских хирургических инструментов: пат. 2554792 Российская Федерация заявка, Рос. Федерация / Запорников В.А., Осипчик В.С., Захаров Д.Б., Миронов М.М.; опубл. 27.06.2015.
5. Запорников В.А., Осипчик В.С., Водовозов Р.А. Высокопрочные модифицированные композиции функционального назначения на основе поликарбоната // Успехи в химии и химической технологии.- 2012.- XXVI (№ 3).С.100-105.
6. Запорников В.А., Осипчик В.С., Редькина А.А., Водовозов Г.А. Вторичная переработка отходов производства поликарбонатных изделий // Успехи в химии и химической технологии.- 2013.- XXVII (№ 3). С. 64-68.
7. Запорников В.А., Осипчик В.С., Редькина А.А., Кочетков А.И., Павлова Г.А. Улучшение технологических и физико-механических характеристик вторичного сырья на основе поликарбоната // Успехи в химии и химической технологии.- 2014.- Т. XXVIII. № 3(152). С.28-30.
8. Луцейкин Г.А., Колупаев М.В., Панов О.О., Осипчик В.С., Запорников В.А., Редькина А.А., Кочетков А.И. Диэлектрические свойства композиций на основе поликарбоната с АБС-пластиком и базальтовым волокном // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2014. Т. 14. № 3. С. 94-98.
9. Редькина А.А., Запорников В.А., Осипчик В.С., Кочетков А.И., Кладовщикова О.И. Исследование свойств наполненного поликарбоната с улучшенными технологическими характеристиками // Успехи в химии и химической технологии.- 2014.- Т. XXVIII. № 3(152). С.64-67.