

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Запорников Вячеслав Андреевич**

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

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор  
В.С. Осипчик

**Москва – 2015**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	8
1.1. Поликарбонат .....	9
1.2. Структура и свойства поликарбоната.....	10
1.2.1. Физико-механические свойства.....	10
1.2.2. Диэлектрические свойства поликарбонатов.....	11
1.2.3. Оптические свойства .....	12
1.3. Деструкция поликарбоната.....	13
1.3.1. Термоокислительная деструкция.....	15
1.3.2. Гидролиз и перезтерификация.....	16
1.4. Стабилизация поликарбоната.....	16
1.5. Модификация поликарбоната.....	20
1.5.1. Сополимеры.....	20
1.5.2. Армированные поликарбонаты .....	21
1.5.3. Базальтовое волокно.....	23
1.5.4. Микросферы.....	24
1.5.5. Углеродные нанотрубки .....	28
1.5.6. Модификация поликарбоната для применения в медицине.....	33
1.6. Полимеры в медицине.....	36
1.6.1. Требования к полимерам медицинского назначения .....	37
1.6.2. Применяемые в медицине полимерные материалы.....	39
1.6.3. Особенности применения полимерных материалов в медицине ...	41
1.7. Поликарбонаты в медицине.....	42
1.8. Заключение .....	44
2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1. Поликарбонат .....	49
2.2. Малеинизированный полипропилен.....	49
2.3. Метакрилат-бутадиен-стирол.....	49
2.4. Пластификатор .....	50
2.5. Полые микросферы.....	50
2.6. Рубленое базальтовое волокно.....	50
2.7. Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола .....	51
2.8. Стекловолокно .....	51
2.9. Стирол-этилен-бутилен-стирольный блоксополимер .....	51
2.10. Углеродные нановолокна.....	51
2.11. Углеродные нанографены.....	52
2.12. Углеродные нанотрубки.....	52
3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	53
3.1. МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ.....	54
3.1.1. Сушка.....	54
3.1.2. Механическое смешение. ....	54
3.1.3. Смешение в расплаве.....	54

3.2. Методика изготовления образцов.....	54
3.2.1. <i>Литье под давлением.</i> .....	54
3.2.2. <i>Технологические параметры получения образцов.</i> .....	55
3.3. Определение прочности и относительного удлинения при разрыве ....	56
3.4. Методика испытания на изгиб .....	57
3.5. Методика определения ударной вязкости.....	57
3.6. Определение показателя текучести расплава .....	59
3.6.1. <i>Методика проведения испытаний</i> .....	60
3.7. Термомеханический анализ .....	61
3.7.1 <i>Подготовка образцов для испытания</i> .....	61
3.7.2 <i>Методика проведения испытаний</i> .....	62
3.8. Динамический механический анализ .....	62
3.9. Сканирующая атомно-силовая микроскопия .....	63
3.9.1. <i>Принцип работы</i> .....	64
3.9.2. <i>Обработка полученной информации</i> .....	65
3.9.3 <i>Оборудование для атомно-силовой микроскопии</i> .....	65
3.10. Исследование микротвердости образцов .....	65
3.10.1 <i>Методика проведения испытания</i> .....	66
3.11. Фрикционные испытания.....	67
3.12. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь .....	67
3.13. Метод измерения удельного объемного сопротивления.....	68
4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	69
4.1. Разработка материалов на основе поликарбоната с улучшенными физико-механическими свойствами. ....	70
4.1.1. <i>Модификация поликарбоната полимерами.</i> .....	70
4.1.2. <i>Модификация поликарбоната наноразмерными наполнителями</i> ..	75
4.1.3. <i>Модификация поликарбоната микросферами</i> .....	82
4.1.4. <i>Разработка наполненных композиций на основе поликарбоната</i> ..	86
4.2. Исследование комплексного влияния выбранных наполнителей и добавок на свойства композитов на основе ПК.....	92
4.3. Исследование влияния модификаторов на диэлектрические свойства поликарбоната .....	97
4.4. Изучение содержания токсических веществ в разработанных композитах.....	106
4.5. Переработка вторичного поликарбоната .....	117
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	122
7. ПРИЛОЖЕНИЕ .....	132

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Q - производительность процесса переработки  
tgδ - Тангенс угла диэлектрических потерь  
V - Линейная скорость экструдата  
ε - Относительное удлинение при растяжении  
ρ<sub>v</sub> - Удельное объемное сопротивление  
σ<sub>и</sub> - Прочность при изгибе  
σ<sub>p</sub> - Прочность при разрыве  
A - Ударная вязкость по Шарпи  
A<sub>-30</sub> - Ударная вязкость по Шарпи при температуре - 30 °C  
АБС – Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола  
АСМ – Атомно-силовая микроскопия  
Б/В – Базальтовое волокно  
ВПК – Вторичный поликарбонат  
ДМА - Динамический механический анализ  
E<sub>и</sub> - Модуль упругости при изгибе  
E<sub>p</sub> - Модуль упругости при разрыве  
КМ – Композиционный материал  
МБС – Метакрилат-бутадиен-стирол  
МИ – Медицинские изделия  
ММР – Молекулярно-массовое распределение  
МП – Малеинизированный полипропилен  
ПА – Полиамид  
ПБТ – Полибутилентерефталат  
ПДК – Предельно допустимая концентрация  
ПК – Поликарбонат  
ПК-ВПК - Композиция поликарбоната, содержащая 20 мас.% ВПК  
ПКМ – Полимерный композиционный материал  
ПСМС – Полые стеклянные микросферы  
ПТР – Показатель текучести расплава  
ПЭТ – Полиэтилентерефталат  
РК – Рентгеноконтрастный материал  
С/В – Стеклянное волокно  
СЕБС – Стирол-этилен-бутилен-стирольный блок-сополимер  
ТЭМ – Трансмиссионная электронная микроскопия  
ТЭП – Термоэластопласт  
У - Усадка при литье  
УНВ – Углеродные нановолокна  
УНГ – Углеродные нанографены  
УНД – Углеродные нанодобавки  
УНТ – Углеродные нанотрубки

## **ВВЕДЕНИЕ**

Развитие современной техники требует создания полимерных материалов с новыми свойствами, однако, традиционные полимеры в значительной степени исчерпали свои возможности. Одним из основных способов создания новых полимерных материалов, удовлетворяющих по своим характеристикам требованиям различных отраслей промышленности, является модификация существующих полимеров, в том числе создание наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Полимерные композиционные материалы обладают уникальным комплексом свойств, которые не имеют аналогов среди традиционных полимерных материалов.

Широкое разнообразие свойств пластмасс, в частности поликарбоната (ПК), определяет его использование в промышленности. Выбор данного полимера связан с доступной и широкой сырьевой базой и большим спектром способов переработки, а также стоимостью исходного материала [1-9].

Наполненные полимеры являются одним из наиболее перспективных ПКМ. Сочетание высокой прочности с малым удельным весом обеспечивает их применение в различных областях, таких как, медицинская, химическая и строительная промышленность, металлургия, машиностроение, автомобилестроение и др. [10].

В настоящее время среди армирующих наполнителей преобладает стекловолокно, однако, по таким важным характеристикам, как теплостойкость, коррозионная и химическая стойкость, удельная прочность, стекловолокно уступает базальтовому волокну. Но из-за доступности стеклянного волокна около 60% объема выпуска стекловолокна используется для изготовления композитов на его основе [8, 11, 12].

В последнее время к самым эффективным и перспективным волокнам для армирования полимерных композиционных материалов относят базальтовые, углеродные и нановолокна [12-15].

Особый интерес представляют базальтовые волокна, так как минерал базальт широко распространен в России. В отличие от стекла, базальт - это уже готовое сырье для производства волокна. Из-за широкого распространения минерала в последние годы в нашей стране были открыты новые заводы с современными технологиями по переработке базальта, что способствовало удешевлению технологии производства и, как следствие, снижению стоимости базальтовых волокон [13].

В настоящее время в мире наблюдается огромный интерес к волокнам из базальтовых пород. Этот интерес связан с рядом факторов:

- базальтовые волокна по многим показателям превышают свойства стеклянных волокон;
- сырьевая база для производства базальтовых волокон практически не ограничена;
- технологические достижения последних лет позволили существенно снизить себестоимость производства волокон;
- базальтовое волокно обладает гипоаллергенными свойствами.

Современные экономические условия требуют получения материалов не только с высокими характеристиками, но и доступных, с достаточно низкой стоимостью. Поэтому большие потенциальные возможности повышения характеристик композиционных материалов заложены в использовании недорогих и эффективных наполнителей, в число которых безусловно входят зернистые наполнители (микросферы), волокнистые наполнители (стекловолокна, базальтовые волокна), а также модификаторы [16-19].

По сравнению с традиционными полимерными материалами, наполненные зернистыми наполнителями и волокнами полимерные композиционные материалы обладают следующими достоинствами [1, 5, 19]:

- на 20-50% выше стойкость к ударным нагрузкам;
- меньшая усадка материалов в процессе эксплуатации;
- более низкая плотность материала, что способствует снижению массы конечных изделий;
- более высокая износостойкость;
- более высокая коррозионная и химическая стойкость к воздействию агрессивных сред.

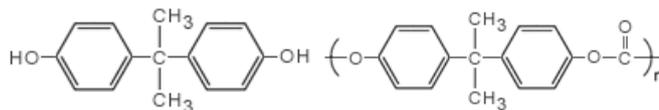
Целью работы является создание композиционного материала на основе поликарбоната с улучшенными эксплуатационными и технологическими параметрами для производства изделий функционального назначения, включая медицинские инструменты.

Создание такой композиции и ее переработка в дальнейшем позволит получить изделия с улучшенными свойствами и экономическим преимуществом по сравнению с другими полимерными композиционными материалами.

## **1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

## 1.1. Поликарбонат

Поликарбонаты - сложные полиэфиры угольной кислоты. Обычный поликарбонат является производным бисфенола А (дифенилолпропана) (рис. 1.1.1.):



**Рис. 1.1.1. Бисфенол А и поликарбонат**

ПК прозрачный аморфный конструкционный материал, обладающий высокой жесткостью и прочностью в сочетании с очень высокой стойкостью к ударным воздействиям, в том числе при повышенной и пониженной температуре. ПК оптически прозрачны, морозостойки, выдерживают кратковременный нагрев до 150-220°C, а также циклические перепады температур от -253 до +100°C. Интервал температур длительной эксплуатации ПК лежит в пределах от -100 до 115-130 °С [7].

Температура стеклования ПК 140-220 °С. Поликарбонаты самозатухают; растворяются в большинстве органических растворителей, например, метиленхлориде, хлороформе, дихлорэтане [7, 20].

ПК устойчивы к действию кислот, растворов солей, окислителей, однако, не стойки к щелочам, концентрированным кислотам, органическим растворителям. ПК не стойки к действию УФ излучения (падает ударопрочность, относительное удлинение), к длительному воздействию горячей воды. Они биологически инертны, подвергаются стерилизации. ПК склонен к гидролизу, требует хорошей сушки перед переработкой [21].

Перерабатываются поликарбонаты всеми обычными для термопластов методами (например, литьём под давлением, экструзией, прессованием).

Детали из ПК с высокими остаточными напряжениями легко растрескиваются при действии бензина, масел. ПК имеет высокую размерную стабильность, незначительное водопоглощение.

## 1.2. Структура и свойства поликарбоната

Макромолекулы поликарбонатов характеризуются большой жесткостью, ограниченным вращением ароматических ядер и наличием сравнительно больших участков, не содержащих полярных групп. Поэтому поликарбонаты имеют слабую тенденцию к кристаллизации, высокую температуру стеклования. Способность поликарбонатов к кристаллизации зависит от их химического строения, молекулярного веса и, в некоторой степени, от молекулярно-массового распределения.

Поликарбонат на основе бисфенола А имеет аморфное строение. Однако в процессе переработки или дальнейшей обработки и эксплуатации полимер может кристаллизоваться

Изделия из такого поликарбоната, полученные охлаждением расплава или быстрым испарением растворителя из раствора, не являются полностью аморфными. Поликарбонат при этом находится в стеклообразном состоянии, в котором наряду с ближним порядком появляются упорядоченные области дальнего порядка, для промышленных изделий она составляет 10—40% [7, 21, 22].

### 1.2.1. Физико-механические свойства

Поликарбонаты характеризуются высокими физико-механическими показателями в широком интервале температур. Так, изделия из поликарбоната на основе бисфенола А могут работать в интервале температур от —100 до +130°C, при этом размеры изделий и их свойства в течение длительного времени практически не изменяются. Ниже, в таблице 1.2.1., приведены основные показатели свойств поликарбоната на основе бисфенола А [7, 21, 22].

Таблица 1.2.1. Основные свойства поликарбоната

$\rho$ , кг/см <sup>3</sup>	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{II}$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E_p$ , ГПа	$E_{II}$ , ГПа
1,20	70	60	60	70	75	2,10	2,20

Увеличение теплостойкости изделий из поликарбонатов на 25—50 °С достигается нагреванием этих изделий (пленок, волокон) до температуры

стеклования или выше (но не выше температуры, при которой возникает максимальная усадка этого изделия).

Поликарбонат является самозатухающим материалом. Температура воспламенения поликарбоната выше 500 °С, он горит сильно коптящим пламенем с выделением продуктов распада, в том числе фенола.

Поликарбонат может взрываться в пылевидном состоянии при 700 °С при концентрации поликарбонатной пыли более 25 г/м<sup>3</sup> и содержании кислорода выше 15% [7].

### ***1.2.2. Диэлектрические свойства поликарбонатов***

Ароматические ПК имеют хорошие диэлектрические свойства и широко применяются в электротехнической промышленности в виде литых изделий, покрытий, пленок, волокон и т. д. Электрические свойства поликарбонатов зависят от условий их эксплуатации, прежде всего от температуры и влажности. Однако влияние этих условий носит специфический характер. Так, диэлектрическая проницаемость поликарбоната практически не зависит от температуры, а электрическая прочность не зависит от влажности окружающей среды [23, 24].

Диэлектрические свойства поликарбонатов зависят от условий их измерения. Частота перемены напряжения оказывает большое влияние на диэлектрические потери и на диэлектрическую проницаемость.

Удельное объемное электрическое сопротивление зависит не только от содержания влаги в исследуемом образце (образец, содержащий влагу, имеет удельное объемное электрическое сопротивление на порядок ниже по сравнению с сухим образцом), но также и от способа приложения измерительных электродов к образцу. Для измерения удельного объемного сопротивления рекомендуется применять серебряные электроды. С повышением температуры удельное объемное сопротивление уменьшается [24].

Электрическая прочность поликарбоната зависит, прежде всего, от толщины исследуемого образца и равна  $(20\div 35)\cdot 10^3$  кВ/м для литого образца толщиной 1-2 мм и  $(120\div 170)\cdot 10^3$  кВ/м для пленки толщиной  $(40\text{—}200)\cdot 10^{-9}$  м, полученной поливом из раствора. Для очень тонких пленок большое влияние на электрическую прочность оказывают механические и химические процессы. Содержание влаги в образце не влияет на электрическую прочность, но повышение температуры приводит к ее снижению. Так, у пленки толщиной  $40\cdot 10^{-9}$  м, отлитой из раствора, электрическая прочность уменьшается на  $30\cdot 10^3$  кВ/м при повышении температуры от 20 до 130 °С [23, 24].

### 1.2.3. Оптические свойства

При переработке большинства ароматических поликарбонатов получают светлые прозрачные изделия. При увеличении толщины изделия появляется желтоватый оттенок. Эта окраска вызвана присутствием различных загрязнений. Изучение оптических свойств поликарбонатов имеет большое практическое значение, так как они широко используются в осветительной технике, оптике и т. д. [7, 10].

В таблице 1.2.2. и на рисунке 1.2.1. приведены показатели оптических свойств поликарбоната на основе бисфенола А [7, 21, 22]:

Таблица 1.2.2. Оптические свойства поликарбоната

Цвет	желтоватый оттенок
Прозрачность, %	>75
Показатель преломления при 25, °С	1,586
В метилхлориде при 25, °С	1,4237
В хлороформе при 25, °С	1,4445

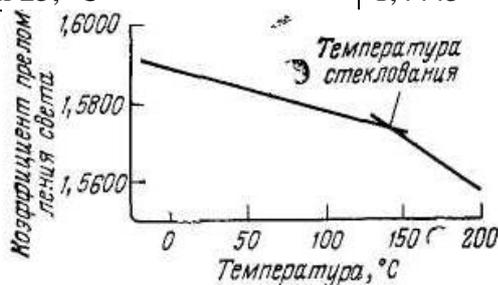


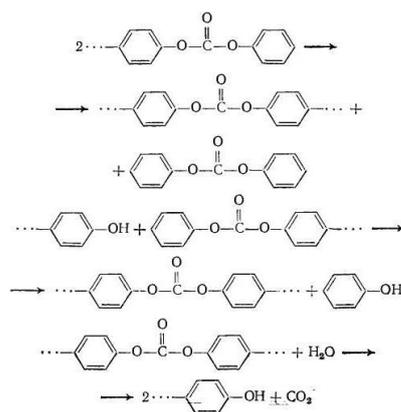
Рис. 1.2.1. Зависимость коэффициента преломления света ПК от температуры

Показатели преломления большинства ароматических поликарбонатов лежат в области 1,56—1,65 и зависят от температуры [7]. С повышением температуры показатель преломления уменьшается, причем на прямой фиксируется резкий перелом вблизи температуры стеклования.

### 1.3. Деструкция поликарбоната

Поликарбонат на основе бисфенола А характеризуется хорошей устойчивостью к нагреванию, но в процессе переработки в присутствии кислорода и влаги этот материал подвержен деструкции, при этом расплав полимера темнеет [7, 22, 25, 26].

При окислении поликарбоната получаются нестабильные гидроперекиси, которые в конечном результате разлагаются на воду и окиссоединения, вызывающие деполимеризацию поликарбоната. При этом образуются продукты разложения бисфенола А, двуокись углерода и поликарбонаты с более короткими цепями (рис. 1.3.1.). На начальной стадии окисления деструкция полимера приводит к незначительному укорочению цепей, однако при повышении температуры до 500°C начинает преобладать термическое разложение, которое может первоначально протекать и без окисления [26].



**Рис. 1.3.1. Механизм расщепления цепи поликарбоната с выделением фенола и углекислого газа**

Исследование процессов деструкции поликарбоната на основе бисфенола А позволило объяснить те изменения, которые происходят в

поликарбонате при нагревании, воздействии УФ света, радиации, окислении, при атмосферном воздействии и др. [10, 27].

При изучении условий переработки в работе [27] было показано, что при термодеструкции происходит разрыв цепи полимера. Это было подтверждено изучением деструкции поликарбоната в герметичной системе под вакуумом [26]. Изменение характеристической вязкости поликарбоната, деструктированного в указанных условиях, также подтвердило, что происходит разрыв цепи поликарбоната.

Если полимер подвергается деструкции в непрерывно эвакуируемой системе, он быстро сшивается с образованием нерастворимого геля. Скорость гелеобразования возрастает с повышением температуры, при этом энергия активации процесса составляет 27 ккал/моль [10].

Разветвление цепи и гелеобразование происходит в том случае, если летучие продукты в процессе деструкции удаляются, в то время как расщепление цепи преобладает при условии, если эти продукты остаются в системе.

Основными летучими веществами являются двуокись углерода и бисфенол А. Кроме того, в значительных количествах образуются окись углерода, метан, фенол, дифенилкарбонат, 2(4-оксифенил)-2-фенилпропан [26]. Обнаружены также этилфенол, изопропилфенол, изопропенилфенол и крезол, являющиеся продуктами разложения бисфенола А [26]. Показано [26], что начальная стадия деструкции включает реакции концевых групп (фенильных или гидроксильных) и активного водорода (в составе молекулы воды или свободной гидроксильной группы).

Предложенный выше механизм в работе [8] удовлетворительно объясняет физические изменения, происходящие при нагревании поликарбоната в вакууме. Разветвление протекает независимо от того, удаляются летучие из системы или нет. Однако, образование геля происходит лишь в том случае, если процесс разрыва цепи подавляется

удалением из системы соединений, содержащих свободные гидроксильные группы (воды или фенолов). В то же время, если эти летучие соединения остаются в системе, то преобладает распад цепи, и геля не образуется.

### ***1.3.1. Термоокислительная деструкция***

Известно, что ароматические поликарбонаты устойчивы к термоокислению [21, 28]. Так, поглощение кислорода поликарбонатной пленкой при 100°C в течение 15 000 ч незначительно и даже при 140 °С 1 г поликарбоната на основе бисфенола А поглощает только 6 мл кислорода после выдержки в течение 2000 ч [21].

Максимальный срок службы изделий из поликарбоната в условиях термоокисления при 70 °С равен 500000 ч (~60 лет). Если же учесть, что обычно изделие эксплуатируется не в кислороде, а на воздухе, то эта величина значительно возрастет. Начальные изменения при нагревании полимера на воздухе выражаются в заметном пожелтении, сопровождающемся увеличением содержания ОН-групп [21] и в интервале температур между  $T_{ст}$  (141°C) и  $T_{пл}$  (260°C) увеличением степени кристалличности [21]. Для уменьшения деструкции цепи поликарбоната рекомендуется понизить до минимума время и температуру переработки [7, 21, 22, 26, 28]. Деструкция поликарбонатов увеличивается в присутствии некоторых примесей [21].

Термоокисление поликарбоната является автокаталитическим процессом при 240-360 °С. При более высоких температурах (>400°C) скорость выделения летучих увеличивается [7, 21, 22].

Широкий набор идентифицированных летучих продуктов показывает, что при термоокислении происходит интенсивное разложение как изопропилиденовых, так и карбонатных групп. Очевидно, цепные реакции играют важную роль в термоокислении поликарбонатов, так как деструкция изопропилиденовых групп, включает окисление до гидроперекисей и сопровождается быстрым распадом цепи. Этот механизм накладывается на

механизм обычного термического расщепления карбонатных групп, рассмотренный выше.

### ***1.3.2. Гидролиз и переэтерификация***

При комнатной или более низкой температуре ПК стоек к действию воды или водяных паров. Действие кипящей воды или пара не очень сильно влияет на ненапряженный ПК, хотя формованные изделия, в которых сохраняются остаточные напряжения, имеют тенденцию к ужесточению поверхности, растрескиванию и появлению мутности после продолжительного кипячения [21,22]. Поликарбонат может легко гидролизироваться в спиртовой суспензии в присутствии щелочи, но относительно стабилен к действию кислот [29]. В присутствии катализаторов поликарбонат подвержен алкоголизу и аминолузу [30].

### **1.4. Стабилизация поликарбоната**

Известно, что гидроксильные группы, особенно фенольные, обуславливают нестойкость поликарбонатов к окислению. Кроме того, при получении поликарбоната в присутствии щелочи или третичных аминов, а также при его промывке водой, галогенформатные группы полимера способны гидролизироваться до фенольных [28].

Добавки монофункциональных соединений, реагирующих с фенольными, гидроксильными или с хлорформатными группами полимерной цепи, перед поликонденсацией или во время процесса повышают стабильность поликарбоната. Обычно используют моногалогенсиланы, фталимидобензойную кислоту, производные хромана, моноэтаноламины, морфолин, фторсодержащие спирты и др. [21, 22, 26, 28-30].

Для этой же цели раствор поликарбоната в органическом растворителе по окончании поликонденсации последовательно обрабатывают галогенацилом (галогенангидридом карбоновой кислоты  $R'COX$  или

галогенформиаом  $R'OCOX$ , где  $R'$  — алкил или арил, содержащий 1 - 20 атомов углерода,  $X$  - галоген) и монооксисоединениями [31].

В этом случае все фенольные концевые группы в поликарбонате превращаются в более устойчивые карбонатные или карбоксилатные группы.

По окончании взаимодействия галогенацила с концевыми фенольными группами полимера в реакционную смесь добавляют монооксисоединение, которое реагирует с избытком галогенацила и с концевыми хлорформиаатными группами, присутствующими в полимере, превращаясь при этом в более устойчивую форму.

Для стабилизации поликарбоната по окончании поликонденсации в безводный раствор полимера вводят муравьиную кислоту и нагревают раствор до температуры кипения растворителя. Обработанный таким образом поликарбонат имеет повышенную термостабильность [28].

Известно, что формование поликарбонатов из расплава дает удовлетворительные результаты только в том случае, если расплав поликарбоната содержит минимальное количество влаги. Поэтому непосредственно перед формованием поликарбонат необходимо просушить, нагревая его примерно до 120 °С до тех пор, пока содержание влаги в расплаве не станет <0,02% [21]. Следует учитывать, что при хранении гранул поликарбоната на основе бисфенола А на воздухе с относительной влажностью до 60% устанавливается равновесное влагосодержание, равное ~0,2%. Если такой поликарбонат расплавить без особых предосторожностей и переработать из расплава, то при эксплуатации изделий при высоких температурах обнаруживаются дефекты, возникающие в результате деструкции, вызываемой присутствием влаги и выражающиеся в выделении двуокиси углерода. Кроме того, в присутствии влаги происходит значительное снижение среднего молекулярного веса, что в свою очередь ухудшает механические свойства формованных изделий. Так как сухой полимер быстро адсорбирует влагу из воздуха, рекомендуется сохранять его

в горячем состоянии до загрузки в обогреваемый питатель литьевой машины. Сухой поликарбонат, поступающий в герметичных вакуумконтейнерах, нагревают до 110°C прежде чем открыть крышку контейнера во избежание адсорбции влаги при хранении и транспортировке.

Необходимо учитывать, что наличие в поликарбонате остатков растворителей, особенно хлорсодержащих соединений (например,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), также способствует понижению термостабильности полимера, поскольку в процессе переработки при нагревании расплава до высоких температур может происходить разложение растворителя с образованием  $\text{HCl}$ , что приводит к коррозии аппаратуры [32].

В связи с тем, что поликарбонаты перерабатываются главным образом из расплава при высоких температурах, стабилизаторы для этих полимеров должны быть устойчивы до 300 - 350°C [21] и не должны реагировать с полимером. Соединения типа фенолов и ароматических аминов способны взаимодействовать при повышенных температурах с карбонатными группами полимера, вызывая его деструкцию.

В качестве стабилизаторов для поликарбонатов различного строения рекомендуются соединения с системой сопряженных двойных связей. Полифенилацетилен, полученный на катализаторах Циглера (ПФА-Ц), снижает скорость окисления в жестких условиях примерно в 3 раза. В то же время полифенилацетилен, полученный термическим методом (ПФА-Т), неэффективен при окислении поликарбоната, что можно объяснить меньшей реакционной способностью ПФА-Т по отношению к свободным радикалам, образующимся в процессе окислительной деструкции, по сравнению с высокомолекулярным ПФА-Ц. Возрастание ингибирующей активности с увеличением молекулярного веса ПФА связано со снижением энергии возбуждения основной массы молекул ингибитора под влиянием парамагнитных частиц, т. е. усилением эффекта «мольной активности» с увеличением молекулярного веса ПФА [33-36].

Обычные стабилизаторы - бисфенол 2,2-4,6, серосодержащий бисфенол (САО-6) и ароматический диамин (ДНФДА) – оказываются неэффективными. Высокой ингибирующей активностью обладает тринонилфенилфосфит (полигард), но его эффективность проявляется при сравнительно высоком содержании ингибитора (2%); при небольших концентрациях (0,5 - 1%) он мало эффективен [36].

Применение полифосфинитов повышает устойчивость поликарбоната к термоокислению и к действию кипящей воды. Одновременно повышается текучесть расплава полимера, что позволяет снизить температуру его переработки на 30 - 50 °С.

Достаточно эффективными стабилизаторами являются фосфорсодержащие соединения (фосфорная кислота, ее арильные эфиры, полифосфорные кислоты) и борсодержащие соединения (борная кислота и ее эфиры с высшими спиртами), добавляемые в количестве 0,001 - 2% от массы поликарбоната [37].

Описана стабилизация поликарбонатов термостойкими полимерами лестничной структуры, содержащими хиноидные и ароматические циклы и гетероциклы, например, полихинонтиазином. Для стабилизации поликарбоната против действия УФ света применяют смеси производных бензофенона или бензотриазола с фосфорсодержащими соединениями.

Светостабильность поликарбонатных пленок достигается обработкой раствором абсорбента УФ света в соответствующем растворителе после предварительной выдержки изделия при определенной температуре для снятия внутренних напряжений. В качестве абсорбента может быть использован, например, бензофенон [36].

Цветостабилизацию поликарбонатов осуществляют добавлением циклических фосфатов, например 5,5-диметил-1,3-диоксафосфоринана-2 или фосфитов, например, фенилнеопентилфосфита [36].

Описано получение ароматических поликарбонатов, обладающих высокой стойкостью к термодеструкции. В этом случае стабилизация осуществляется добавлением 0,1 - 5,0% воды от общей массы поликарбоната с последующим экструдированием расплава полимера через экструдер, снабженный двойным вакуумным отсосом [37].

## **1.5. Модификация поликарбоната**

### **1.5.1. Сополимеры**

Сополимер **ПК/АБС** - ударопрочный аморфный материал. Он имеет большую теплостойкость, чем АБС (теплостойкость повышается при увеличении содержания поликарбоната) и выдерживает кратковременный нагрев без нагружения до 130 - 145 °С, с нагружением до 100 - 110 °С (стеклонаполненные марки до 130 - 140 °С). Максимальная температура его длительной эксплуатации: 60 - 95 °С, температура хрупкости: -50 °С [38, 39].

Повышение содержания ПК увеличивает ударопрочность, морозостойкость композиции ПК/АБС. Смесь ПК/АБС имеет хорошую химическую стойкость, стойка к спиртам, воде, растворам солей и маслам. Она может растрескиваться при действии щелочей, алифатических углеводородов, хлорированных углеводородов [40].

Данный сополимер хорошо перерабатывается (по сравнению с ПК) и имеет высокую размерную стабильность, рекомендуется для точного литья, отличается малым короблением, хорошо сваривается (трением, горячей плитой, ультразвуком) [41].

**ПК/ПБТ.** Введение полибутилентерефталата увеличивает химическую стойкость поликарбоната, в том числе к бензину, маслам, автомобильным лакам, растворителям, воскам, кислотам. Данная смесь обладает высокой прочностью, стойкостью к ударным нагрузкам, в том числе при низких температурах, стойкостью к статическим нагрузкам и вибрациям, стойка к солевому туману. Смесь имеет низкое водопоглощение и высокую

стабильность размеров в широком интервале температур, по сравнению с ПБТ имеет меньшую усадку [42, 43].

**ПК/ПЭТ.** Введение ПЭТ увеличивает химическую стойкость поликарбонатов, в том числе к бензину, моторным маслам, смазкам, бытовым моющим и чистящим средствам. Данная смесь обладает высокой прочностью, стойкостью к ударным нагрузкам, в том числе при низких температурах. По сравнению со смесями ПК+ПБТ, смеси ПК+ПЭТ более теплостойки.

Смесь имеет хорошие диэлектрические свойства, низкое водопоглощение и высокую стабильность размеров в широком интервале температур [44].

### ***1.5.2. Армированные поликарбонаты***

В основном в качестве армирующего наполнителя для ПК используются стекловолокно, волокна из нержавеющей стали и др. [9, 22, 45-50].

Армированный ПК имеет повышенную термостойкость (до 220 °С), твердость (до 250 МПа). Модуль упругости при растяжении достигает 7,5 ГПа [47, 51].

Армированные полимеры являются одними из наиболее перспективных композиционных материалов. Сочетание в них высокой прочности с малым весом обеспечивает им широкое применение в промышленности.

На данный момент среди армирующих материалов на рынке доминирует стеклянное волокно. Однако, по таким характеристикам, как удельная прочность и теплопроводность, оно сильно уступает углеродному волокну [6, 45].

Современная экономика требует создание 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.

Из волокон, представленных сегодня на рынке, углеродное волокно имеет самые высокие механические характеристики, а Е-стекло - самую низкую цену (табл. 1.). Очевидно также и то, что увеличение на 10% механических характеристик приводит к увеличению цены продукта отнюдь не на 10%. В работе [45] проведено исследование наполнителей, произведенных из Е-стекла, базальта и углеволокна, идущие для производства баллонов высокого давления.

Из таблицы видно, что при увеличении прочности с 2586 МПа в случае с Е-стеклом до 4881 МПа у углеродного волокна, то есть на 85%, цена за 1 кг волокна изменилась с 1,5 до 31,0 доллара за 1 кг, то есть практически на 2000 %. Таким образом, тренд выглядит следующим образом: 10% изменения прочности дают примерно 230 % увеличения цены.

Этот тренд, в целом, соблюдается, когда речь идет о специальных видах волокон, таких как стекла с повышенными механическими свойствами, высокомодульные стекла (S-2) или арамидные стекла.

В данный тренд базальт тоже должен был бы вписываться, если бы не тот факт, что в себестоимости базальтового волокна, в связи с особенностью его производства, большую часть (до 50%) занимают энерго- и трудозатраты. Поэтому данный продукт производится в основном в Китае и Украине, где рабочая сила гораздо дешевле, чем в странах ЕС и США, а также в России, где стоимость энергоносителей меньше, чем в других развитых странах. Эти факторы позволяют производить базальтовое волокно в этих странах со значительно меньшими издержками и, соответственно, продавать его клиентам по более низкой цене, чем предполагает линия тренда.

Как видно из таблицы 1.5.1., сегодня базальтовое волокно предлагается на рынке по цене 2,5-4,0 \$ за 1 кг, что делает данный продукт

чрезвычайно интересным, даже если иметь в виду только соотношение цена-свойство и не принимать во внимание прочие преимущества базальта.

**Таблица 1.5.1. Сравнительные технико-экономические показатели основных видов волокнистых наполнителей**

Материал	Марка	$\sigma_p$ , МПа	E, ГПа	Цена, \$/кг
Базальтовое волокно	CF 13-2500 KV12	2937	110	3,0
Углеродное волокно	Grafit 34-700 12K	4881	230	31,0
Стеклоанное волокно	OCF 450 Yield Type 30 E-glass	2586	75	1,5

Именно поэтому в качестве армирующего наполнителя в данной работе было выбрано рубленое базальтовое волокно.

Базальты – высокостабильные по составу магматические горные породы, запасы которых в мире практически не ограничены и составляют от 25 до 38 % площади, занимаемой на Земле магматическими породами. Запасы базальта считаются неисчерпаемыми, так как установлено, что в результате вулканической активности они ежегодно пополняются на 1 млн. м<sup>3</sup>.

### **1.5.3. Базальтовое волокно**

Первоначально интерес к базальтовым волокнам, как к ближайшим аналогам стекловолокон, был проявлен в 1970-х г.г. в связи с возможностью их изготовления из готового природного сырья горных пород. Сравнение химических составов волокнообразующих стекол и базальтов из различных месторождений показывает, что основным отличием, влияющим на технологию изготовления волокон, а также на физико-механические и диэлектрические характеристики армированных ими пластиков, является значительно большее содержание оксидов железа (около 13 мас.%) у базальтов.

**Таблица 1.5.2. Сравнительные характеристики волокон**

Волокно	$\rho$ , кгс/м <sup>3</sup>	$\sigma_p$ , ГПа	E, ГПа	Сохранение прочности, 1ч 400 °С, %	Потеря массы при кипячении, %	
					в воде	в 2Н NaOH
Стеклоанное	2550	2,2-3,4	70	52	99,27	83
Базальтовое	2750	2,2-2,5	85-100	82	99,27	88,95

В настоящее время разработаны семь видов базальтовых волокон: ультра-, микро-, супертонкие, тонкие, утолщенные, непрерывные, грубые. Все они отличаются высокой температуроустойчивостью от -260 до 700 °С и устойчивостью в агрессивных средах. Базальтовые волокна, по сравнению со стекловолокнами типа Е, широко применяемыми для армирования пластиков, имеют на 10- 22% больший модуль упругости и более высокую термостойкость, сохраняя прочность при растяжении при 400 °С на 82% от исходной против 52% у стекловолокна (табл. 1.5.2.) [45, 52-54].

При равной водостойкости базальтовые волокна значительно устойчивее к воздействию щелочных и кислых сред. К тому же адгезионное взаимодействие базальтовых волокон с эпоксидными, фенольными и имидными связующими выше, чем у стекловолокон предположительно из-за присутствия оксида железа. Все это предопределило интерес к использованию этих волокон, помимо других областей применения, в качестве армирующих наполнителей в производстве пластиковых изделий [52-54].

Для этой цели используются армирующие наполнители из непрерывных базальтовых волокон в виде ровницы, намоточного ровинга, крученой нити, тканей и нетканого полотна. В армированных базальтопластиках с объемом наполнения ровингом до 80 мас.% достигнуты показатели прочности при растяжении до 1060 МПа и модуля упругости до 62 ГПа [49].

#### ***1.5.4. Микросферы***

В качестве наполнителей в полимерных материалах находят применение сферические частицы из различных материалов. Наибольшее распространение из них получили монолитные или полые сферические частицы из стекла и полимеров — микросферы [5, 6, 47, 55, 56].

Использование микросфер благодаря малой адсорбции матричного полимера позволяет вводить значительные количества наполнителя (до 40 мас.%) при относительно небольшом изменении вязкости композиции.

Микросферы способствуют повышению прочности при сжатии, уменьшению абразивного износа оборудования, а применение полых микросфер позволяет значительно снизить плотность материала.

Стеклянные (шарики) микросферы обычно имеют диаметр от 30 до 750 мкм, хотя могут производиться и шарики диаметром до 6 мм; их плотность составляет 2500-2700 кгс/м<sup>3</sup> (насыпная плотность -1400 кгс/м<sup>3</sup>). Кроме стеклянных, в ограниченных количествах применяются микросферы из дымовых выбросов, размер которых значительно меньше самых мелких стеклянных сфер (10-20 мкм) [9].

Стеклянные (шарики) микросферы используются для наполнения как термопластов (содержание 20-35 мас.%), так и реактопластов (содержание до 40 мас.%). Они способствуют снижению усадки и коробления, повышают ударную вязкость. Наибольшее повышение прочностных характеристик реализуется при одновременном введении микросфер и волокон; при этом замена части волокон микросферами способствует снижению вязкости.

Полые микросферы изготавливаются из стекла, углерода и некоторых полимеров (фенольные, карбамидоформальдегидные, эпоксидные), из сополимера винилиденхлорида с акрилонитрилом. Полые стеклянные микросферы имеют диаметр 20-130 мкм при толщине стенки от 0,5-10 мкм, углеродные — диаметр от 5 до 300 мкм при толщине стенки от 2 до 10 мкм; их насыпная плотность составляет соответственно 200-400 и 50-200 кгс/м<sup>3</sup>.

Полые полимерные микросферы используются при создании разнообразных синтактических пенопластов, а также для замены стеклянных микросфер при необходимости снижения плотности материала. Их диаметр колеблется от нескольких микрометров до нескольких миллиметров, а плотность — от 160 до ~ 300 кгс/м<sup>3</sup>. Полые микросферы могут выдерживать

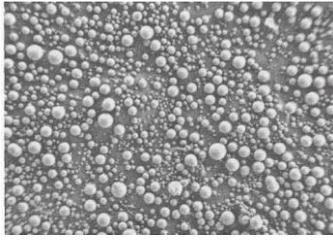
значительные гидростатические давления и сравнительно мало (по сравнению с волокнами) подвержены разрушению в процессе переработки материалов.

Микросферы производятся либо обжигом дробленого стекла с последующим сбором и охлаждением сфероидного продукта, либо плавлением порции стекла с последующим разрывом струи свободно падающего расплава, в результате чего образуются маленькие капельки [9]. Сферы основаны, главным образом, на стеклах марки А, хотя шарики из стекла Е также производятся. Стекло А рекомендуется для всех полимеров, за исключением полимеров, чувствительных к щелочам, таких как поликарбонат, ацеталь и ПТФЭ, в которых используется стекло Е [3, 9, 48, 50, 57]. Основные свойства микросфер представлены в таблице 1.5.3.

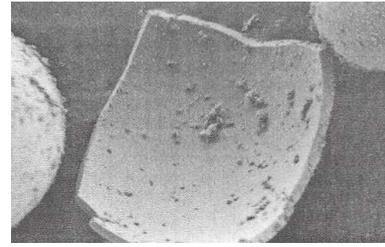
**Таблица 1.5.3. Сравнение сплошных и полых шариков из стекла А**

Свойство	Сплошные	Полые
Температура размягчения, °С	700	700
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,3-2,5	0,1-1,1
Твердость (по Моосу)	5,5-6	5
Модуль, ГПа	60-70	200
Теплопроводность, Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	0,7	0,0084
Коэффициент теплового расширения, К <sup>-1</sup>	8,6 x 10 <sup>-6</sup>	8,8 x 10 <sup>-6</sup>

Керамические полые шарики представляют собой алюмосиликаты, полученные из различных минералов или рекуперированные из отходов в виде зольной пыли (рис. 1.5.1.-1.5.2.). Керамические шарики имеют более высокую плотность, чем стеклянные бусинки и они дешевле, тверже и механически прочнее стеклянных, очевидно, из-за более толстых стенок. Их истинная плотность может варьироваться от 0,3 до 0,8 г/ см<sup>3</sup> при среднем размере частиц 30-125 мкм. На рис.1.5.1. и 1.5.2. показаны промышленные керамические микрошарики с широким распределением частиц по размерам; толщина стенок оценивается примерно как 1 мкм [9,50].



**Рис. 1.5.1. Микрофотография керамических микросфер**



**Рис. 1.5.2. Микрофотография сломанной керамической микросферы**

Сферическая форма этих наполнителей влечет появление определенных функций и свойств, отличных от свойств других наполнителей, в том числе:

- лучшие характеристики течения по сравнению с наполнителями с высоким аспектным отношением;
- равномерное распределение напряжений вокруг сферических включений и хорошая размерная стабильность;
- отсутствие ориентационных эффектов, высокая изотропность;
- пониженная, равномерная и предсказуемая усадка, а также меньшее коробление изделий, полученных литьем под давлением;
- более гладкая поверхность, чем в направленных наполнителях.

Влияние данных наполнителей на механические свойства зависит от размеров частиц, их объемной доли и от обработки поверхности. Среди механических свойств, проявляющих позитивные изменения при введении сплошных сфер в полимер, обычно можно назвать модуль, прочность при сжатии и, в некоторых случаях, прочность при растяжении. Свойства, на которые оказывается негативное влияние при введении в полимер, это пластичность, что проявляется в предельном удлинении, и, часто, ударная прочность. Множество термопластов, содержащих сплошные стеклянные шарики или комбинации стекловолокно/шарики, такие как ПС, нейлон, САН, АБС, ПК и ПВХ, применяются в автомобильной промышленности в приборах и соединительных устройствах. Сообщалось о росте производительности экструзии при увеличении наполнения стеклянными

бусинками в нейлоне [57] и об увеличении стойкости к царапанью и истиранию в нейлоне и ПЭВД [55, 57]. Применение в реактопластах включает введение их в эпоксидные смолы, полиэферы, полиуретаны и силиконы, а также применение в виде заместителей волокон в усиленных стекловолокнами материалах.

Что касается полых шариков, то кроме эффектов, связанных с их сферической формой, важнейшей функцией является уменьшение плотности композитов, содержащих полые шарики. Влияние на механические свойства композитов сильно зависит от величины наполнения и толщины стенок шариков, но некоторое увеличение модуля обычно сопровождается снижением разрывной и ударной прочности. Высокая диэлектрическая постоянная и хорошая термоизоляция являются дополнительными атрибутами, приносимыми полыми шариками в композиции с ними. Достаточно широкое применение полых шариков имеет место в терморезактивных синтактических пенах на основе жидких эпоксидных смолах, полиуретана и полиэфирных материалов, а также в ПВХ-пластизолях и других материалах, перерабатываемых при низком давлении. Также они находят применение в производстве искусственного мрамора, в автомобильной промышленности, индустрии отдыха, спортивных товарах, электронной промышленности, абляционных композитах, при флотации и для создания плавучести [58-60]. В полученных литьем под давлением термопластах, таких как нейлон или ПП, высокая прочность на раздавливание полых шариков с плотностью  $0,6 \text{ г/см}^3$  позволила снизить плотность композитов.

#### ***1.5.5. Углеродные нанотрубки***

Наполнение полимерных материалов УНТ открывает большие перспективы по созданию новых конструкционных материалов, так как они будут сочетать в себе не только присущие им свойства, но и уникальные свойства УНТ.

Тем не менее, эффективное использование нанотрубок в полимерных композиционных материалах сильно зависит от их распределения. Это довольно сложная задача, так как между индивидуальными УНТ и агрегатами действуют силы Ван-дер-Ваальса, в результате чего происходит их агломерация. Но равномерное распределение, с одной стороны, может привести к снижению потенциального барьера между УНТ и матрицей или способствовать распаду агломератов при обработке расплава [5, 47, 61-67].

В работе [67] были проведены исследования по влиянию времени переработки на степень распределения УНТ в полимерной матрице. Для исследований был использован литьевой поликарбонат марки Lexan GE. УНТ, используемые в этой работе, были произведены методом каталитического химического осаждения паров ацетилена на оксиде алюминия в присутствии кобальтовых катализаторов.

Композиты из ПК, содержащие 3 мас.% УНТ, были получены в одношнековом экструдере при температуре 270 °С при скорости вращения шнека 40 об/мин. Время пребывания композиции в материальном цилиндре - 1 минута. Материал был проэкструдирован в течение трех циклов с вышеупомянутыми условиями и последовательном увеличении времени пребывания композиции в материальном цилиндре на 1 минуту. В конце каждого цикла экструдат был сохранен для анализа и классифицирован в соответствии с различным числом циклов обработки ( $C_n$ ).

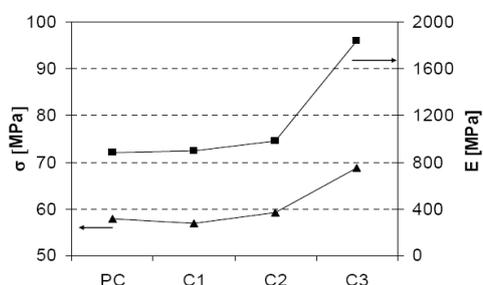


Рис.1.5.3.  $\sigma_p$  и  $E$  композита ПК+3 мас.% УНТ

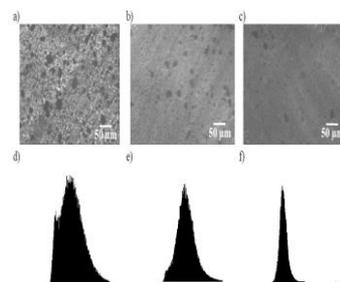


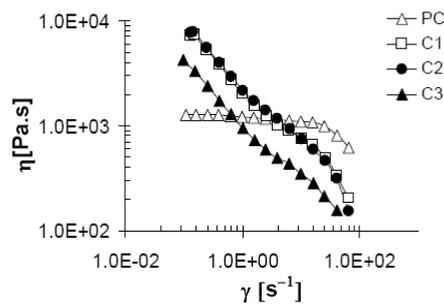
Рис.1.5.4. ТЭМ композита ПК+3 мас.% УНТ

Прочность при разрыве и модуль упругости композита ПК+3 мас.% УНТ с различными циклами обработки приведены на рисунке 1.5.3. в

зависимости от кратности переработки. Как видно из рисунка, оба свойства возрастают по мере увеличения числа циклов обработки.

Таким образом, усиление эффективности распределения УНТ в матрице возрастает с увеличением времени переработки.

Трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) композитов представлена для различных циклов переработки на рисунке 1.5.4. Распределение УНТ заметно улучшается от  $C_1$  до  $C_3$ , хотя некоторое количество агломератов присутствует в расплаве. При увеличении степени распределения шкала распределения приближается к форме нормального распределения в отличие от бимодального распределения, характерного для сильно дисперсных смесей или отдельных сетей. Как видно из формы гистограмм, имеется явное увеличение качества дисперсии УНТ в ПК при увеличении числа циклов от  $C_1$  до  $C_3$ .

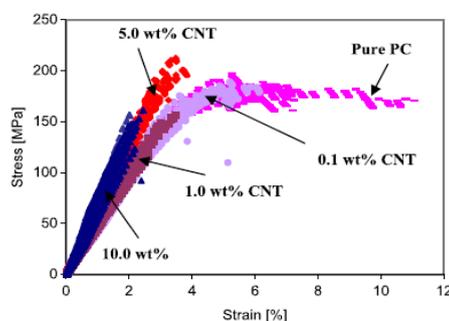


**Рис. 1.5.5. Зависимости вязкости от скорости сдвига ПК+3 мас.% УНТ**

Зависимости вязкости от скорости сдвига композита ПК+3 мас.% УНТ представлены на рисунке 1.5.5. При низких скоростях сдвига исходный поликарбонат ведет себя как ньютоновская жидкость, т.е. при этом режиме течения структурных изменений не происходит. С увеличением скорости сдвига течение ПК соответствует неньютоновской жидкости, происходят изменения структуры под влиянием сдвига [67]. Кривые вязкости композитов показывают, что структурные изменения для них выражены сильнее, в конечном итоге значения вязкости для них ниже, чем у исходного ПК. Интересный эффект наблюдается для композита, полученного при цикле  $C_3$  - при низких скоростях сдвига вязкость меньше, чем на двух других кривых  $C_1$

и  $C_2$ . Это уменьшение вязкости может быть связано с более высокой степенью распределения УНТ.

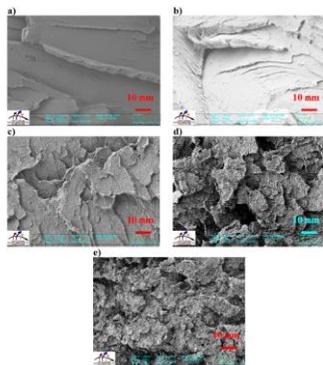
Работа [68] посвящена изучению свойств ПК с содержанием УНТ до 10 мас.% при комнатной температуре и при температуре  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



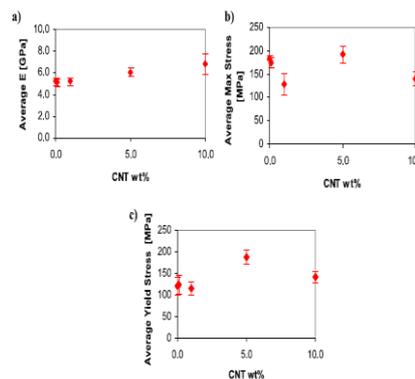
**Рис. 1.5.6. Зависимость напряжения от степени деформации при различном содержании УНТ в ПК**

На рисунке 1.5.6. приведена зависимость напряжения от степени деформации при различном содержании УНТ в ПК при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Видно, что при низком содержании УНТ ( $<1,0$  мас.%) изменений практически нет. При более высоких степенях содержания УНТ - 5,0 мас.% и 10,0 мас.% напряжение увеличивается на 16% и 31% соответственно. Надо также отметить снижение деформации с увеличением концентрации УНТ для всех образцов, это показывает, что композиции становятся менее пластичными. Стоит отметить, что при содержании 5,0 мас.% УНТ, композит имеет самую высокую прочность при сохранении 4% деформации.

На рисунке 1.5.7. приведены фотографии образцов с различным содержанием УНТ, сделанные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Увеличение шероховатости поверхности наблюдается с увеличением содержания УНТ. Поверхность композита становится деформированной с увеличением содержания УНТ, возможно, это проявление влияния агломератов.



**Рис.1.5.7. СЭМ фотографии поверхностей композитов**



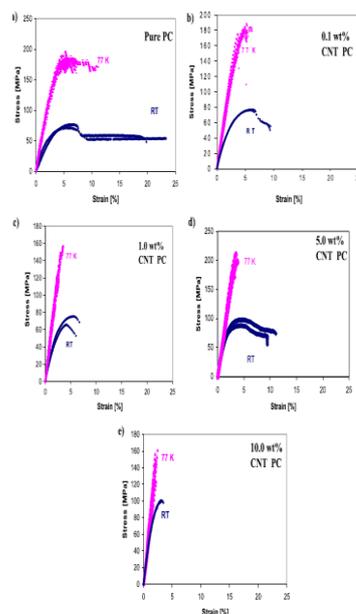
**Рис.1.5.8. E,  $\sigma_p$ ,  $\sigma_T$  ПК с УНТ**

Рисунок 1.5.8. а) показывает, что при низком содержании УНТ нет значительных изменений в модуле Юнга, но после достижения порога содержания около 1мас.%, модуль Юнга возрастает линейно с содержанием УНТ. При низкой концентрации (< 1,0 мас.%) незначительное снижение прочности свидетельствует о том, что малые концентрации УНТ выступают в качестве дефектов, а не арматуры.

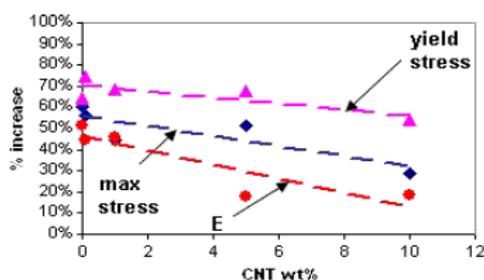
На рис. 1.5.9. представлена зависимость напряжения от степени деформации при различном содержании УНТ в ПК при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Независимо от степени содержания УНТ значения напряжений при комнатной температуре ниже, чем при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

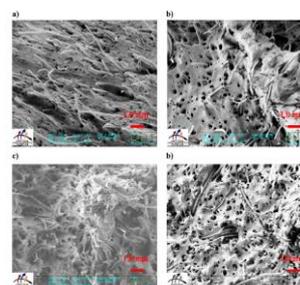
На рис. 1.5.10. приведены данные о повышении механических свойств при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  по сравнению с комнатной температурой в зависимости от степени содержания УНТ. В целом происходит значительное увеличение модуля упругости и прочности при низком содержании УНТ. Очевидно, данный эффект связан с поведением матрицы. Однако с увеличением содержания УНТ относительная разница между механическими свойствами образцов при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  уменьшается.



**Рис. 1.5.9.** Зависимость напряжения от степени деформации при различном содержании УНТ



**Рис. 1.5.10.** Степень увеличения от -196 °С до 23 °С  $E$ ,  $\sigma_p$ ,  $\sigma_T$  от содержания УНТ



**Рис. 1.5.11.** СЭМ фотографии поверхностей композитов

Рис. 1.5.11. показывает СЭМ фотографии образцов при содержании в них УНТ от 5 до 10 мас.% при комнатной температуре и -196 °С. При низкой температуре деформация поверхности выражена в большей степени, чем при комнатной, и это становится все более значительным при увеличении содержания УНТ. Это происходит, по-видимому, из-за того, что при криогенных температурах создаются большие пустоты между матрицей и УНТ, ослабляя контакт между матрицей и нанотрубками

### 1.5.6. Модификация поликарбоната для применения в медицине

Поликарбонат обладает отличной термостойкостью, прозрачностью, высокой механической прочностью и биологической инертностью. Поэтому он широко применяется в медицине в качестве шприцов, хирургических

инструментов, контейнеров для хранения лекарственных средств, искусственных легких, инструментов для инъекций и др. [11,69-84].

При стерилизации МИ из ПК под воздействием ионизирующего излучения начинают протекать деструктивные процессы, выражающиеся в пожелтении изделия и потере первоначальной прочности. Для устранения этой проблемы в работе [32] были предложены методы, заключающиеся в модификации специальной добавкой или в модификации структуры поликарбоната. В качестве добавок были предложены полиолы и их эфиры [32,60], бензилокси- или бензилтиотриазиновые соединения [32, 85, 86], сочетание ароматических углеводов, альдегидов и арилкарбонильной группы [32,87]. Модификация структуры поликарбоната заключалась в замещении концевых групп оксибензофеноном [59, 88], синтезе поликарбоната, не содержащего концевых ненасыщенных углерод – углеродных связей [59,89]. Однако, данные методы не способны в полной мере устранить проблемы пожелтения и ухудшения прочности изделий из поликарбоната.

В работе [59] был предложен состав композиции из поликарбоната, включающий в себя: ароматический поликарбонат, красители, антирады. В качестве модификатора могут быть использованы полиалкиленгликоли, эфиры полиалкиленгликолей, эфиры соединений полиалкиленгликолей, имеющих оксиарилалкильные группы или арилалкильные карбонильные группы, и альдегиды ароматических углеводов.

ПК и добавки смешиваются в смесителе в соотношениях, представленных в таблице 1.4.3.1. Смесь подается в одношнековый экструдер с диаметром шнека 40 мм и экструдировается при температуре 270°C. Подготовленные гранулы сушат в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение не менее 5 часов. После этого образцы отливали при температуре расплава 270°C и температуре формы 80°C.

Образцы подвергались  $\gamma$ -излучениям на воздухе и в закрытой системе в присутствии окислителя и снимались значения  $L$  и  $b$ , где  $L$ - светлота (изменяется от 0 до 100, т.е. от самого темного до самого светлого),  $b$  – хроматическая составляющая цвета, обозначает положение цвета от синего до желтого.

Подробные результаты исследования и составы композиций представлены в работе [59]. Так, когда количество красителя не превышает 0,0001 мас.% или вообще отсутствует,  $L$  значения достигают 90%, что позволяет повторно использовать изделие после стерилизации. Использование в композиции антирадов также увеличивает прозрачность и механическую прочность. Когда краситель используется в избыточном количестве ( $>0,005$  мас.%), светлость не превышает 80%, изделие приобретает явный синий оттенок ( $b$  значения  $<2$ ) и механическая прочность ухудшается.

Оптимальное содержание в ПК полиалкиленгликоля и его эфиров от 0,05 до 5 мас.%, дальнейшее увеличение содержания ведет к ухудшению прочности. Добавление соединений, содержащих арилалкильные или оксиарилалкильные группы, и ароматических углеводов рекомендуется в диапазоне от 0,01 до 5 мас.%, если их содержание менее 0,01 мас.%, при этом эффект, направленный на предотвращение появления желтого цвета, может быть достигнут не в полной мере, кроме того, при содержании более 5 мас.% наблюдается снижение ударной вязкости.

Для борьбы с пожелтением поликарбоната при стерилизации в качестве антирадов были предложены итаконовая кислота, итаконовый ангидрид, бензальдегид диметилацетата [90].

При проведении ангиографических исследований кровеносных сосудов и других внутренних органов, а также в урологической практике, используются катетеры, бужи и другие трубчатые конструкции. Среди требований, предъявляемых к конструкциям катетеров, непосредственно

контактирующих с тканями живого организма, и материалу, из которого они изготовлены, выделяются требования возможности постоянного контроля за положением катетеров в процессе операции и наличия у них заданного комплекса упруго-деформационных свойств. Соответствующий медицинский инструментарий должен быть изготовлен из рентгеноконтрастного (РК) материала, т.е. материала, поглощающего рентгеновские лучи и вследствие этого видимого на экране рентгеновской установки [91]. В качестве медицинского материала широко используется поликарбонат. Однако высокая вязкость расплава, невысокая химическая стойкость и деструктивные процессы, которые начинают развиваться при температуре 320 °С, ограничивают применение поликарбоната в чистом виде.

Наполнители вводятся в ПК для увеличения РК и механических свойств композиции. Чтобы уменьшить вязкость расплава и улучшить перерабатываемость ПК вводится небольшое количество модификаторов вязкости, пластификаторы, смазочные материалы или другие полимеры или сополимеры с хорошей текучестью, биосовместимостью и химической совместимостью. Для повышения химической стойкости, как правило, используют смеси ПК/полиэтилентерефталат и ПК/полибутилентерефталат, а также ПА. Подробные исследования представлены в работе [91].

### **1.6. Полимеры в медицине**

Перед инженером, работающим в сфере производства, обслуживания и эксплуатации медицинской техники, часто встает проблема выбора необходимых материалов, решение которой, в первую очередь, определяется осведомленностью специалиста о материалах, применяемых в медицине, их свойствах (физических, химических, биофизических и биохимических), их совместимости с тканями органов человека и характере воздействия на них [71].

В последние годы применение синтетических полимеров в медицине, как и в других областях народного хозяйства, связано с их уникальным

комплексом физико-химических и физико-механических характеристик, возможностью их модификации в широких пределах, сравнительной доступностью сырья, возможностью переработки на высокопроизводительном оборудовании.

По функциональным свойствам изделия из полимерных материалов успешно конкурируют с аналогичными образцами из традиционных материалов – металлов, стекла, натурального каучука, значительно превосходя их по экономическим показателям. В некоторых случаях полимеры являются незаменимыми материалами, например, для изготовления эластичных прозрачных трубок для систем переливания крови, мембран для массообменных устройств и т.п. Основные достоинства полимерных материалов: высокая стойкость к агрессивным средам, атмосферным и радиационным воздействиям, ударным нагрузкам, низкая теплопроводность, высокая производительность и малая энергоёмкость методов получения и переработки, низкая стоимость, малая масса изделий [92].

### ***1.6.1. Требования к полимерам медицинского назначения***

Основными характеристиками, играющими решающую роль в оценке возможности применения полимеров для изделий медицинского назначения, являются: наличие необходимого комплекса физических, химических и механических свойств; высокая чистота и однородность материала; возможность переработки в изделия без разложения и выделения низкомолекулярных продуктов; отсутствие раздражающего, токсичного, канцерогенного воздействия на живые организмы как самих полимеров, так и продуктов, присутствующих в материале или образующихся в процессе его хранения и эксплуатации; способность выдерживать стерилизующую обработку различными методами и средствами.

Полимерный материал, прежде чем быть разрешённым к применению в медицинской практике Министерством здравоохранения, проходит

длительную и всестороннюю проверку. Определяющим и главным свойством такого материала является биологическая безвредность (отсутствие токсичности, канцерогенности, раздражающего действия на контактирующие с ним ткани). Полимерные материалы должны быть биологически совместимыми с контактирующими тканями и индифферентными по отношению к организму в целом. Полимерный материал и лечебные изделия из него не должны вызывать со стороны кожи больного нежелательных реакций (в том числе аллергических). Также имплантант должен обладать химической устойчивостью, не разрушаться или подвергаться хотя бы малейшему разрушению в среде живого организма с выделением мономеров и других продуктов распада. Недопустимо, чтобы имплантант содержал в своём составе токсичные растворимые компоненты, способные к миграции (проникновению) в тканевую жидкость организма [93].

Особое значение имеет токсикологическая оценка полимерных материалов, применяемых в медицине в условиях непосредственного контакта с живым организмом. Необходимость тщательной токсикологической оценки полимеров, даже обладающей высокой химической стойкостью и инертностью, связана с тем, что процессы их переработки часто осуществляются при температурах, близких или превосходящих температуры деструкции этих полимеров. Продукты термической и термоокислительной деструкции могут присутствовать в материале в сорбированном виде и оказывать токсическое воздействие на организм, которое непосредственно не связано с химической природой и структурой исходного полимера.

Полимерный материал должен легко перерабатываться в изделия простыми и сравнительно дешёвыми способами. Большое значение имеет доступность применяемых полимерных материалов и их стоимость, влияющая на экономическую эффективность применения полимеров по сравнению с традиционными материалами.

Возможность обработки с целью соблюдения правил санитарии и гигиены без изменения свойств и формы создаёт дополнительные ограничения в выборе материалов. Многие пластмассы нельзя применять для изготовления шприцов, так как они деформируются при высокотемпературной стерилизации [94-98].

Требования, предъявляемые к пластмассовым полимерным материалам: физиологическая безвредность; отсутствие токсичности; отсутствие канцерогенности; отсутствие аллергенности; минимальное раздражающее действие на окружающие ткани; постоянство физико-химических и механических свойств; большая прочность и работоспособность при незначительной толщине; длительная и функциональная пригодность реконструируемого органа или ткани; необходимый комплекс физико-механических свойств, зависящий от конкретного назначения материала; повышенная химическая стойкость, обуславливающая стабильность изделий под воздействием жидких сред, в том числе стерилизующих жидкостей; минимальное содержание низкомолекулярных примесей, стабилизаторов, катализаторов и других технологических добавок; отсутствие запаха; способность выдерживать тепловую (в том числе автоклавирование) и радиационную стерилизацию; стабильность состава жидких медицинских препаратов, находящихся в контакте с полимерным материалом.

### ***1.6.2. Применяемые в медицине полимерные материалы***

Для медицинских целей используют полимерные материалы общетехнического назначения, а также специальные полимеры медицинского назначения [73, 74, 93-95]. Из первых изготавливают строительное и санитарно-техническое оборудование лечебных учреждений, белье, посуду, предметы ухода за пациентами, детали различных приборов, исследовательской и лечебной аппаратуры, инструментов, посуды для аналитических лабораторий и др. Применение полимерных материалов

вместо традиционных материалов (металлов, стекла) обусловлено их лучшими технологическими свойствами, комплексом физико-механических характеристик, возможностью переработки в изделия массового выпуска и однократного применения. Помимо общетехнических к этим полимерным материалам предъявляются дополнительные санитарно-гигиенические требования — минимальное выделение в окружающую среду газообразных продуктов, не превышающее ПДК; нерастворимость в моющих растворах; возможность стерилизации дезинфицирующими растворами, газами, УФ облучением, гамма-излучением и др. [94, 95].

Специальные полимеры медицинского назначения предназначены для непосредственного контакта с живым организмом — в эндопротезах и материалах для восстановительной хирургии, в материалах и изделиях для службы крови, в виде инструментов для внутриорганных исследований, аппаратуры, заменяющей функции отдельных органов, компонентов терапевтических и диагностических средств. Основу таких полимеров составляют синтетические и природные высокомолекулярные соединения, не оказывающие на живой организм вредного воздействия [99, 100, 101]. По характеру взаимодействия с организмом полимерные материалы разделяют на биоинертные, биосовместимые и биоактивные [102].

Применение полимеров для изготовления изделий медицинской техники позволяет осуществлять серийный выпуск инструментов, предметов ухода за больными, специальной посуды и различных видов упаковок для лекарств, обладающих рядом преимуществ перед аналогичными изделиями из металлов и стекла [103].

К настоящему времени значительное число промышленных полимеров прошло всестороннюю санитарно-гигиеническую проверку и ряд из них разрешен для использования в изделиях медицинской техники. В процессе изучения промышленных полимеров выяснилось, что некоторые из них в силу своей природы или неудовлетворительной очистки в процессе синтеза

не могут быть использованы в изделиях, прямо или даже косвенно контактирующих с тканями организма, пищевыми и лекарственными средствами. Особенно жестким санитарно-гигиеническим требованиям должны удовлетворять полимеры и материалы на их основе, предназначенные для непосредственного введения в организм, а также для контакта с жидкими средами [71-73, 100, 103].

### ***1.6.3. Особенности применения полимерных материалов в медицине***

Полимерные материалы, находящиеся в контакте с биологическими средами живого организма, могут растворяться в этих средах без изменения молекулярной массы или подвергаться биодеструкции по следующим основным механизмам:

1. гидролиз с образованием макромолекулярных осколков и мономерных продуктов;
2. каталитический гидролиз под влиянием ферментов;
3. фагоцитарное разрушение (защитная клеточная реакция организма на инородное тело).

В реальных условиях скорость биодеструкции обусловлена суммарным воздействием указанных факторов. Биологическая активность полимерных материалов связана с образованием продуктов биодеструкции, а также с присутствием в полимерах остаточных мономеров и добавок (пластификаторов, стабилизаторов, красителей, наполнителей, эмульгаторов, инициаторов и др.).

Среди многочисленных проблем санитарно-химических исследований особое значение имеют следующие [72, 100, 103]:

1. выявление токсикологической опасности полимерных материалов на основании качественного и количественного определения состава низкомолекулярных продуктов;
2. изучение закономерностей миграции примесей из полимеров в зависимости от их химической природы и сред живого организма;

3. исследование процессов метаболизма, изменения функциональных систем организма, путей выведения из него продуктов биодеструкции.

Особое значение имеет токсикологическая оценка полимерных материалов, применяемых в медицине в условиях непосредственного контакта с живым организмом. Необходимость тщательной токсикологической оценки полимеров, даже обладающих высокой химической стойкостью и инертностью, связана с тем, что процессы их переработки часто осуществляются при температурах, близких или превосходящих начальные температуры разложения этих полимеров.

Продукты термической и термоокислительной деструкции могут присутствовать в материале и в сорбированном виде, оказывая токсичное воздействие на организм, которое непосредственно не связано с химической природой и структурой исходного полимера [71, 72, 100-103].

### **1.7. Поликарбонаты в медицине**

Применение поликарбонатов в сфере здравоохранения развивается очень быстро по сравнению с другими полимерами [8, 12, 104].

Это происходит в основном благодаря благоприятному сочетанию в них цены и функциональных характеристик. К стандартным свойствам поликарбонатов, которые дают им преимущества в индустрии здравоохранения, относятся высокая прочность, жесткость, упругость и устойчивость к условиям жесткой стерилизации. Высокая степень прозрачности поликарбонатов также является плюсом для многих медицинских систем.

Самыми распространенными пластмассами в медицинских устройствах являются не поликарбонаты. Этим могут похвастаться поливинилхлорид, полиэтилен, полипропилен и полистирол. Но такие конструкционные полимеры как поликарбонаты обеспечивают такой уровень устойчивости к воздействию температуры и радиации, с которым не могут сравниться ПВХ и другие распространенные медицинские пластмассы. Прочность и химическая

инертность поликарбонатов делают их полезными для инструментов, используемых в минимально инвазивной хирургии. Помимо этого, стоимость поликарбонатов ниже, чем у других высокоэффективных конструкционных пластмасс, используемых в медицине, таких как полисульфоны и полиэфирэфиркетоны [8].

По данным Bayer MaterialScience объем сегодняшнего рынка поликарбонатов в медицинском секторе составляет около 75,000 [12, 104, 105] метрических тонн в год. Чаще всего поликарбонаты можно встретить в диализных мембранных фильтрах, рукоятках для хирургических инструментов и корпусах оксигенаторов крови, которые применяются во время хирургических операций на открытом сердце. Из поликарбонатов часто изготавливают коллекторы и запорные клапаны внутривенных коннекторов, а также инъекционные системы без игл, оборудование для перфузии и емкости для крови. Также поликарбонаты используются для производства троакаров (длинных трубок) и ретракторов, применяемых в эндоскопической хирургии.

Оболочки многих медицинских инструментов часто изготавливаются с использованием соединений поликарбоната с другими полимерами, особенно АБС и полиэфиром. Данные соединения сочетают в себе прочность и упругость поликарбонатов со свойствами высокой текучести АБС или химической инертностью полиэфиров [72, 100].

Упаковку для медицинских устройств часто производят из термоформованной поликарбонатной пленки. Такие пленки позволяют осуществлять совместную стерилизацию упаковки и ее содержимого путем их облучения радиацией.

Развиваются новые области применения поликарбонатов. К ним относятся ингаляторы для потребительского рынка, изделия для глаз, ортопедические продукты и устройства типа «лаборатория на чипе» для определения химического состава крови или анализа протеинов [8, 103, 104].

## 1.8. Заключение

Область применения поликарбоната определяется комплексом ценных свойств. Из литературного обзора можно сделать вывод, что поликарбонат по сравнению с другими материалами, обладает высокими прочностными характеристиками.

В литературном обзоре отражены главные преимущества самых перспективных наполнителей, (стекловолокна, базальтовые волокна, полые микросферы) и модификаторов, их влияние на свойства получаемых композиций.

ПКМ обладают уникальными свойствами, которые не присущи исходным материалам, что делает их незаменимыми при использовании в специальных изделиях. Расширение производства наполненных поликарбонатов конструкционного назначения будет зависеть от создания экономических способов получения наполненных и модифицированных полимеров с оптимальными свойствами.

Индустрия уже сейчас может похвастаться некоторыми успехами. К примеру, крошечные устройства дозировки, изготавливаемые из пластмасс, уже используются в качестве имплантатов в стоматологии и желудочно-кишечном тракте. На ComPaMed в 2006 году в Дюссельдорфе был представлен миниатюрный пластиковый насос пять миллиметров в высоту и 2мм в диаметре. Микронасосы, меньшие по размеру, чем центовая монетка, позволяют уменьшить размеры мобильных инсулиновых дозаторов. Они также используются в искусственных сжимателях для открытия и закрытия кишки. Изготавливаемые из высокотехнологичного полифениленсульфона литьём под давлением, они весят менее одного грамма. И это еще раз подчеркивает преимущества полимерных материалов не только для медицинских технологий [11].

Мировое научное сообщество считает, что тенденция использования пластика в медицинском оборудовании будет развиваться, поскольку

перспектива производства деталей в больших объемах по низкой цене очень привлекательна [97].

В настоящее время система здравоохранения переживает кризис, цены на медицинские услуги неоправданно высоки в отличие от их качества, и системе, в общем, недостает конкурентоспособности. Помощь же может прийти из сферы, которую редко кто принимал во внимание: согласно недавно проведенным исследованиям, развитие медицинских технологий может сделать систему намного более рентабельной [11]. Проведенное исследование на конкретных примерах демонстрирует, что использование наукоемких технологий прямым и косвенным образом сокращает расходы на здравоохранение.

Юкомед, европейская ассоциация индустрии медицинской продукции, расположенная в Брюсселе, оценивает объем мирового рынка медицинских технологий в 184 миллиарда евро, из них на США приходится около 80 миллиардов, на Японию 20, продажи в Европе растут практически самыми быстрыми темпами, достигая 55 миллиардов. Европейские страны ежегодно тратят на здравоохранение около 8,4% ВВП [11].

Наряду с металлом, стеклом, керамикой и т.д. в медицинской технике все больше используются пластмассы [72, 73, 100]. С развитием технологий в 1980-х годах потребность в инженерных пластиках стало необходимым условием для изготовления медицинских устройств. Примерно в то же время ярко выражена тенденция к использованию одноразовых устройств из таких полимеров, как акрил, поликарбонат, ПВХ [100-102]. Полиметилметакрилат (ПММА) был одним из первых полимеров, используемых в качестве медицинского материала для замены тканей при повреждениях роговицы. Полимеры заменили многие старые устройства в медицине, такие как металлические катетеры. Достоинства полимеров по сравнению с другими материалами открыли дверь для изготовления новых инструментов, техники и упаковки для медицинских изделий. В конце 1960-х появились первые

желудочки сердца из полиуретана, использование которых не только сократило расходы на трансплантацию, но и помогло около 18000 человек в год, которые не могли найти донора для пересадки [11].

Доля пластика в медицинском оборудовании в настоящее время оценивается приблизительно в 50%. Более 12 тысяч тонн пластмассы было переработано для нужд медицины в прошлом году. Согласно исследованию, проведенному коммерческим журналом «Kunststoff Trends», в масштабах всего мира эта цифра составила 1,8 миллионов тонн. Это чуть больше одного процента объема мирового потребления пластмасс, составляющего 16 миллионов тонн, и показатели продолжают расти [8, 11, 12].

Потребительские пластмассы, такие как полиэтилен, полипропилен, полистирол чаще всего используются в медицинском оборудовании, составляя 80% общего объема использования пластмасс. Оставшиеся 20% приходятся на технологические пластмассы, такие как поликарбонаты, полиамиды, полиуретан и сополимеры [103-105].

Следующий по популярности идет за полиэтиленом с его 30%, ПВХ, который имеет долю в примерно 29% и остается одним из самых значимых материалов в сегменте здравоохранения, включающем помимо медицинских технологий, фармацевтический сектор и сектор средств личной гигиены. Однако ПВХ, использование которого вызывает вопросы, часто заменяется полипропиленом, объемы производства которого ежегодно растут на 7%.

Исходя из литературного обзора можно сказать, что среди технологических полимеров на медицинском рынке поликарбонаты занимают особое место. В 2004 году было переработано 75000 тонн этого материала. Поликарбонаты могут использоваться и в производстве линз для очков, окон для автомашин и панелей экранов-шумоглушителей. Традиционные «медицинские» области применения – это диализаторы, оксигенаторы крови, среди новых – стойкие к давлению ампулы для безыгольных аппаратов впрыскивания или ингаляторов для лечения астмы.

Недавно список пополнился устройствами «лаборатория-в-чипе» и уменьшенным оборудованием анализа и диагностики, используемым для измерения уровня сахара в крови и анализе на протеин.

Все крупнейшие компании, активно расширяющие свое присутствие в сфере медицинских технологий, убеждены, что тенденция роста спроса и повышения объема продаж в этом секторе будет продолжаться. В то же время они считают, что все более важную роль в будущем будут играть нанотехнологии и, в особенности, микросистемы. Эрих Винтермантел, врач и инженер, профессор кафедры медицинских технологий Мюнхенского технического университета, согласен с этим прогнозом. По его словам, тенденция миниатюризации должна проявиться еще ярче.

Однако, считает он, замена металлических частей пластиковыми будет проходить дольше, чем, к примеру, разработка миниатюрных имплантатов, которые скоро достигнут технической зрелости и появятся на рынке.

Точную долю пластмасс, применяемых в медицине, вычислить сложно, поскольку сложно классифицировать. Несомненно то, что использование полимеров в медицине открывает большие перспективы получения прибыли. Специфические свойства материалов, гибкие возможности дизайна и, что немаловажно, низкая себестоимость обработки дают им явное преимущество над традиционными материалами.

Как следует из литературного обзора, политика в области здравоохранения не должна ограничиваться снижением цен на медицинские услуги. Она должна предлагать альтернативные варианты и создавать условия для развития новых технологий.

## **2.ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

## 2.1. Поликарбонат

В работе использовалось несколько видов поликарбоната, свойства представлены в таблице 2.1.1.

**Таблица 2.1.1. Свойства используемых в работе поликарбонатов**

Наименование показателя	Lexan 124R	Carbomix 20FC	PC-010 (BC)
Марка	Lexan 124R	Carbomix 20FC	PC-010 (BC)
Страна производитель	Саудовская Аравия	Россия	Россия
Допуск к контакту с пищевыми продуктами	да	да	нет
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1.19	1,20	
ПТР, г/10, 280 °С; 2,16 кг.	17.5	18,0-24,0	10,0±1,5
$\sigma_T$ , МПа, не менее	63	58	60
$\sigma_p$ , МПа, не менее	65	56	30
$\epsilon$ , %, не менее	100		
$\sigma_{и}$ , МПа, не менее	74	74	80
А по Шарпи на образцах с надрезом, кДж/м <sup>2</sup>	20		15
Температура размягчения по Вика, °С, не менее	148		147
Температура размягчения при 1,8 МПа	130		-
Водопоглощение, 24 ч в воде, %	0,2		-
У, %	0,5-0,7	0,4-0,6	0,5-0,7
Температура переработки, °С	260-290	260-290	270-310

## 2.2. Малеинизированный полипропилен

Polybond 3002. Композиция полипропилена, модифицированная малеиновым ангидридом, производитель Chemtura, США. Свойства представлены в таблице 2.2.1.

**Таблица 2.2.1. Основные технические свойства малеинизированного полипропилена**

Внешний вид	гранулы
ПТР, г/10 мин	7
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,9
Температура плавления, °С	157
Содержание малеинового ангидрида, %	0,2 от массы

## 2.3. Метакрилат-бутадиен-стирол

Clearstrength E-920. Метакрилат-бутадиен-стирол (МБС), производитель ARKEMA, Франция. Свойства представлены в таблице 2.3.1.

**Таблица 2.3.1. Основные физические свойства МБС**

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1.09 (при температуре 23 С)
$\rho_{нас}$ , г/см <sup>3</sup>	0.39 г/см <sup>3</sup>
Размер частиц	<841 мкм

## 2.4. Пластификатор

СВТ-100 – смола для повышения текучести расплава, производитель Cyclics Corporation, США.

Химический состав олигомеров обеспечивает увеличение производительности переработки и однородную дисперсию с минимальным влиянием на механические свойства. Вещество также сохраняет прозрачность в ПК, улучшает заполнение пресс-формы, уменьшает внутренние напряжения, снижает энергопотребление.

## 2.5. Полые микросферы

Микросферы МС-ВП-А9 гр 2л аппретированы  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксиланом, производитель НПО «Стеклопластик», Россия. Свойства представлены в таблице 2.5.1.

**Таблица 2.5.1. Характеристики микросфер**

Наименование показателя	Значение	
$\rho$ , гс/см <sup>3</sup>	0,21-0.25	
Прочность сфер на гидростатическое сжатие, МПа, не менее	5,0	
Плавучесть, объемная доля, %, не менее	97	
Массовая доля аппрета, АГМ-9, масс. %	10-35	
Диаметр, мкм	D90	115
	D50	68
	D10	38

## 2.6. Рубленное базальтовое волокно

### Название и обозначения

Волокно базальтовое рубленное БС13-6,4(1/4'')-КВ11, производитель ООО «Каменный век», г. Дубна, Россия. Свойства представлены в таблице 2.6.1.

**Таблица 2.6.1. Основные физические свойства базальтового волокна**

Свойство	Значение
Тип волокна	Базальтовое
Диаметр монофиламента (мкм)	10-22
Длина отрезка (мм)	3,2 - 6,4
Непрорубы	<3%
Тип замасливателя,	Силановый (КВ11)
Содержание замасливателя, %	$\geq 0.4$
Массовая доля веществ, удаляемых при прокаливании, %, не менее	0.4

Влажность, %	≤0,1
--------------	------

## 2.7. Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола

В работе использовался АБС марки SV-0167, производитель SAMSUNG, Корея. Свойства представлены в таблице 2.7.1.

Таблица 2.7.1. Свойства АБС – пластика

Наименование показателя	АБС
ПТР, г/10 мин, 220 °С, 10 кг	5,2
ε, %	40
А по Изоду на образцах с надрезом, кгс*см/см <sup>2</sup>	35–45
Е <sub>и</sub> , МПа	2000
σ <sub>и</sub> , МПа	60
У, %	0,5–0,6

## 2.8. Стекловолокно

Стекловолокно OCV 415A-4C, производитель OWENS CORNING COMPOSITE MATERIALS, LLC, США. Свойства представлены в таблице 2.8.1.

Таблица 2.8.1. Физические свойства стекловолокна

Тип	Диаметр частицы, мм	Длина, мм	Потери при прокаливании, %
415A-4C	14	4	0,29

## 2.9. Стирол-этилен-бутилен-стирольный блоксополимер

SEBS 9551, производитель «LCY Chemical Corp.», Тайвань. Свойства представлены в таблице 2.9.1.

Таблица 2.9.1. Основные технические свойства СЕБС

Показатель \ марка	9551
Внешний вид	Белый непылящий порошок
Структура	Линейный
Соотношение бутадиена/стирола	67/33
Масса доля летучих веществ, % не более	0,5
Удельный вес г/см <sup>3</sup> , не менее	0,91
Масс доля золы, % не более	1
Твердость по Шору А, ед	68

## 2.10. Углеродные нановолокна

Основные технические характеристики углеродных нановолокон представлены в таблице 2.10.1.

Таблица 2.10.1. Свойства углеродных нановолокон

Удельная поверхность	24 м <sup>2</sup> /г
Удельное сопротивление	0,06-0,008 Ом*см
Насыпной вес	0,23гс/см <sup>3</sup>
Химический состав	C > 85%, O 1-6%, Cl < 1%, Fe < 10%

## 2.11. Углеродные нанографены

Основные технические характеристики представлены в таблице 2.11.1.

**Таблица 2.11.1. Свойства углеродных нанографенов**

Удельная поверхность	1686 м <sup>2</sup> /г
Удельное сопротивление	0,04-0,06 Ом*см
Насыпной вес	0,08 гс/см <sup>3</sup>
Химический состав	C > 95%, O - 1-5%, Cl < 0,5%
Зольность	менее 0,5%

## 2.12. Углеродные нанотрубки

Graphistrength SM12-30 фирмы Arkema, Франция, в виде исходного концентрата с ПБТ, с содержанием нанотрубок 30 мас.%. Материал состоит из 10- 15 слоев нанотрубок с внешним диаметром от 10 до 15 нм, длиной от 1 до 15 мкм и средней плотностью 50 ÷ 150 кгс/м<sup>3</sup>.

Также в работе использовались углеродные нанотрубки с различным содержанием СоМо сокатализатора – 0,5% и 5%, производства фирмы «Глобал СО», Россия. Основные технические характеристики этих нанотрубок представлены в таблице 2.12.1.

**Таблица 2.12.1. Свойства углеродных нанотрубок**

Удельная поверхность	1308 и 277 м <sup>2</sup> /г
Удельное сопротивление	0,04 – 0,06 Ом*см
Насыпной вес	0,17 и 0,25 гс/см <sup>3</sup>
Химический состав	C > 90%, O – 1-6%, Cl < 1%, Со < 5%, Мо < 1%
Зольность	менее 5

### **3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### 3.1. Методика приготовления композиции

#### 3.1.1. Сушка.

Поликарбонат и все компоненты обязательно проходят стадию сушки во избежание образования дефектов в конечных изделиях.

ПК сушат в термошкафу при 120 °С в течение не менее 4 часов, остальные компоненты – при 80 °С, в течение не менее 4 часов.

#### 3.1.2. Механическое смешение.

Поликарбонат, а также модификаторы и наполнители, взвешиваются на электронных весах с точностью 0,1г.

Механическое смешение компонентов происходит в лабораторном ленточном смесителе при скорости вращения ротора 23 с<sup>-1</sup> в течение 15 мин.

В этом смесителе компоненты будущей композиции распределяются между собой до получения однородной смеси.

#### 3.1.3. Смешение в расплаве.

Основное смешение компонентов происходит в расплаве в цилиндре экструдера. Экструдирование материала производится при температуре 260 – 270 °С. Характеристики экструдера представлены в таблице 3.1.1. Расплав из головки экструдера выходит в виде стренг (прутков), которые охлаждаются в водяной ванне и режутся на гранулы в роторной ножевой дробилке.

Таблица 3.1.1. Технические характеристики экструдера.

Показатель	Значение
Количество шнеков	2
Диаметр шнека, мм	36
Отношение L/D	40
Производительность по ПС, кг/ч	90
Глубина нарезки, мм	7
Шаг нарезки, мм	25
Скорость вращения шнека, об/мин	50

### 3.2. Методика изготовления образцов.

#### 3.2.1. Литье под давлением.

Термопластавтомат модели NEWHAI TAI HTW-66 предназначен для изготовления изделий методом литья под давлением из термопластов с объемом впрыска не менее 16 см<sup>3</sup> с температурой пластикации до 360 °С. В

термопластавтомате предусмотрена предварительная шнековая пластикация материала. Вращение шнека осуществляется от гидромотора и регулируется бесступенчатое.

Термопластавтомат NEWHAI TAI HTW-66 является горизонтальной машиной колонного типа с разъемом литьевых форм в вертикальной плоскости с электрогидравлическим приводом узла смыкания и впрыска. Технические характеристики ТПА представлены в таблице 3.2.1.

**Таблица 3.2.1. Характеристики литьевой машины.**

Максимальный объем отливки, см <sup>3</sup> (не более)	75
Габаритные размеры применяемой пресс-формы	
Длина, мм	макс 310, мин 100
Ширина, мм	320
Высота, мм	320
Удельное давление впрыска, МПа (не менее)	88
Усилие впрыска, кН (не менее)	50
Усилие запираения пресс-формы, кН (не менее)	667
Наибольшее потребное время цикла, с (не менее)	100
Потребное время выдержки детали в пресс-форме под давлением впрыска	5 до 30 сек.
Потребное время выдержки при снятом давлении впрыска	от 0 до 60 сек.
Обогрев	электрический
Количество зон обогрева	3
Время выхода термопластавтомата на рабочий режим не более	1 час

### **3.2.2. Технологические параметры получения образцов.**

Загрузка материала в виде гранул осуществляется из мешка в бункер литьевой машины. Для изготовления необходимого количества образцов для испытания на изгиб, ударную вязкость и на растяжение требуется не менее 1000 г композиции. Зона загрузки имеет кольцевое охлаждение с помощью воды. Нагрев первой зоны материального цилиндра осуществляется до 270 °С, второй до 275 °С, третьей зоны до 280 °С. Время выдержки материала в литьевой форме под давлением 7с. Кроме того обязательно требуется выдержка на охлаждение центрального литника не менее 35 сек для более удобного его извлечения из неподвижной части формы. Для испытания на изгиб и на ударную вязкость отливаются образцы в виде брусков длиной 80мм, шириной 10мм и толщиной 4мм, используется 4-х гнездная форма. Для

испытания на растяжение отливаются образцы в виде лопаточек длиной 150мм, толщиной 4мм (тип 2), используется 2-х гнездная форма.

### 3.3. Определение прочности и относительного удлинения при разрыве

Прочностные характеристики – прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве – определяются путем растяжения испытуемого образца полимера с установленной скоростью деформирования по ГОСТ 11262-80.

Прочность при разрыве – отношение нагрузки, при которой разрушился образец, к площади первоначального поперечного сечения образца.

Относительное удлинение при разрыве – отношение приращения длины образца, измеренной в момент разрыва, к начальной длине образца.

Испытания проводились при скорости растяжения 10, 20 и 230 мм/мин. Образцы для испытания представляют собой лопатки длиной  $150,7 \pm 0,3$  мм толщиной  $4,0 \pm 0,2$  мм. Образец закрепляется в зажимах разрывной машины на расстоянии 80 мм ( $L_0$ ). По шкале машины фиксируется нагрузка, при которой происходит разрушение образца ( $P, H$  или кгс) и измерение длины образца ( $L, мм$ ).

Прочность при разрыве определяется следующим образом:

$$\sigma_p = \frac{P}{b \cdot h},$$

где  $\sigma_p$  - прочность при разрыве, МПа (или кгс/см<sup>2</sup>);  $b$  – ширина образца в узкой части, м;  $h$  – толщина образца в узкой части, м

Толщина образца замеряется с помощью штангенциркуля с точностью до 0,1 мм

Относительно удлинение определяется по следующей формуле:

$$\varepsilon_p = \frac{L \cdot 100\%}{L_0},$$

где  $\varepsilon_p$  - относительное удлинение при разрыве, %.

### 3.4. Методика испытания на изгиб

Осуществлялась по ГОСТ 6806-73.

Деформационно-прочностные особенности полимерных материалов при изгибе определяются двумя методами: двухопорным изгибом, когда образец располагается на двух опорах и нагружен усилием, действующим по оси симметрии опор, и консольным изгибом, когда нагрузка приложена к свободному концу зашпеленного образца. Первый метод получил преимущественное распространение.

Прочность при изгибе (в МПа) вычисляют по формуле:

$$\sigma_{изг} = \frac{1,5 \cdot P \cdot l_0}{b \cdot h^2},$$

где P – значение приложенной силы в момент разрушения образца, кгс;  $l_0$  – расстояние между опорами, см (составляет 4 см); b – ширина образца, см; h – толщина образца, см.

В работе используются образцы материала длиной  $80 \pm 0,2$  мм, шириной 10 мм и толщиной  $4,2 \pm 0,2$  мм (образец тип 2). Расстояние между опорами 60мм. Скорость нагружения 10 мм/мин. Испытание проводится до полного разрушения образца или до достижения верхней плоскости образца специальной отметки.

### 3.5. Методика определения ударной вязкости

Прочность при ударном изгибе, или ударная вязкость по Шарпи, -один из основных показателей механической прочности пластмасс.

Метод её определения по ГОСТ 4647-80 основан на измерении работы в кДж, необходимой для разрушения (излома) стандартного образца, свободно лежащего на двух опорах, при испытании его на изгиб ударной нагрузкой. Показателем прочности является работа в кДж, приходящаяся на  $1 \text{ м}^2$  площади поперечного сечения образца. Испытания проводят на маятниковом копре.

Для испытания применяют образцы в форме брусков прямоугольного сечения без надреза.

Испытания проводят на трёх образцах стандартных размеров:  $(80\pm 2)\times(10\pm 0,5)\times(4\pm 0,2)$  мм (изготовленные методом литья под давлением).

Перед испытанием микрометром измеряют толщину и ширину каждого бруска в его середине с точностью до 0,01 мм и вычисляют площадь поперечного сечения. Расстояние между опорами должно быть  $60\pm 0,2$  мм. Перед испытанием измеряют угол отклонения маятника на холостом ходу, для чего стрелку шкалы устанавливают в начальное положение и дают маятнику свободно падать из его вертикального положения.

Для проведения испытания образец укрепляют на двух опорах, расположенных в нижней части маятникового копра, так, чтобы удар приходился по широкой стороне бруска и нож маятника ударял по середине образца. Маятник поднимают до верхнего положения и закрепляют его специальной защёлкой. Стрелку на шкале устанавливают в исходное нижнее положение на ноль, затем освобождают защёлку и дают маятнику свободно падать. Маятник, падая, встречает в самой низкой точке падения образец, ударяет его своим краем, скошенным под углом  $30^\circ\pm 1$  и имеющим закругление радиусом  $2\pm 0,5$  мм, разбивает образец и отклоняется в другую сторону на некоторую высоту. При своём движении вверх маятник увлекает с собой либо подвижную стрелку, которая фиксирует на шкале подъём маятника в угловых градусах, либо движок, который непосредственно показывает работу в кДж. Разность между высотой подъёма маятника до и после проведения испытания показывает работу удара, необходимую для разрушения образца.

Так как ударная вязкость для различных пластических масс колеблется в широких пределах, то к копру прилагаются маятники различной мощности: 100, 400, 500 и в редких случаях 1500 кДж. Поэтому необходимо перед испытанием предварительно подобрать мощность маятника, пробным разбиванием бруска, начиная с наименее мощного.

Ударную вязкость материала (в кДж/м<sup>2</sup>) вычисляют по формуле:

$$a = \frac{A}{B \cdot h},$$

где  $A$  – работа, затраченная на разрушение образца;  $B$  – ширина образца в его середине;  $h$  – толщина образца в его середине.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое из всех определений.

### 3.6. Определение показателя текучести расплава

Показателем текучести расплава термопластов является скорость течения (индекс расплава). Его определяют как массу вещества в граммах, проходящую через стандартное сопло в течение 10 минут.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяют на капиллярном вискозиметре постоянных напряжений сдвига типа ИИРТ-М (рис. 3.6.1.), по ГОСТ 11645-73 при следующих условиях:

1. Капилляр длиной  $L = 8 \cdot 10^{-3}$  м
2. Диаметр  $D = 2,0 \cdot 10^{-3}$  м
3. Температура – 280 °С
4. Нагрузка 2,16 кг
5. Время прогрева материала - 5 мин.
6. Образцы: поликарбонат и композиции на его основе.
7. Оборудование: капиллярный вискозиметр ИИРТ, секундомер, весы и разные приспособления для среза проб полимера.

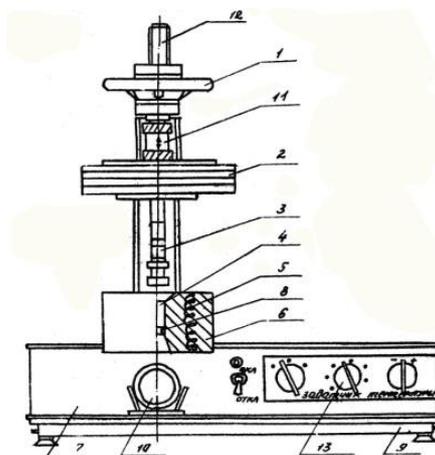


Рис. 3.6.1. Устройство ИИРТ

(1-Штурвал; 2-Груз; 3-Поршень с направляющей головкой; 4-Цилиндр; 5-Нагреватель; 6-Теплоизоляция; 7-Подставка; 8-Капилляр; 9-Основание; 10-Зеркало; 11-Стопор; 12-Стойка; 13-Регулятор температуры)

### **3.6.1. Методика проведения испытаний**

Закрывать стопор, установить сопло в рабочий цилиндр. Включить терморегулятор и установить заданную температуру. Установить рабочий ртутный термометр.

Установить на держатель необходимые грузы и закрепить в цанговом зажиме. После достижения необходимой температуры экструзионную камеру и поршень выдержать в течение 15 мин при температуре 190 °С.

Загрузить в цилиндр навеску испытуемого материала (7г), уплотнить ее и выдержать при температуре испытания 5 мин.

Поворотом штурвала ввести поршень в цилиндр и освободить цанговый зажим. Материал начнет выдавливаться через капилляр. Когда нижняя метка поршня опустится до верхней кромки камеры весь выдавленный материал срезать и одновременно включить секундомер.

Одновременно начинают измерение скорости течения расплава до тех пор, пока верхняя метка штока поршня не опустится до верхней кромки экструзионной камеры.

Полученные отрезки взвесить каждый в отдельности с точностью до 0,001 г. Масса отрезка определяется как среднее арифметическое результатов взвешивания всех отрезков.

После окончания работы с прибором поворотом штурвала выдавить из экструзионной камеры оставшийся материал, прочистить цилиндр, капилляр, поршень.

После окончания работы с прибором его прочищают в горячем состоянии. Поршень вынимают и чистят тканью, смоченной в каком-либо подходящем растворителе. Капилляр прочищается медной проволокой и погружается в нагретый растворитель. Экструзионную камеру прочищают тканью, смоченной растворителем, до блеска.

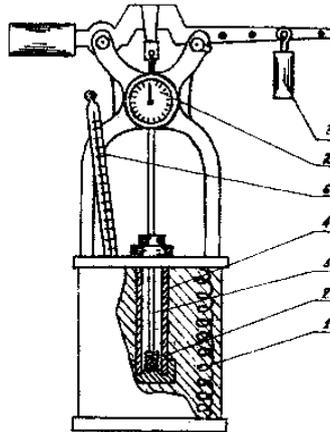
Рассчитать показатель текучести расплава по формуле:  $ПТР = \frac{600 \cdot G}{t}$ ,

где G – масса прутка, г; t – промежуток времени между сбором образцов, сек.

### 3.7. Термомеханический анализ

Консистометр Хепплера (рис. 3.7.1.) является универсальным прибором. Его можно использовать как для проведения реологических исследований (вязкость, пластичность, точка текучести), так и для определения эластичности и твердости.

При работе на приборе для снятия термомеханической кривой необходимо иметь следующие принадлежности: термометр, секундомер и набор грузов.



**Рис. 3.7.1. Консистометр Хепплера.**

1. Кожух прибора, в который вмонтирована спираль электрообогрева; 2. Измерительный индикатор; 3. Рычаг с грузами; 4. Измерительный стакан; 5. Стержень; 6. Термометр; 7. Нагреватель.

#### 3.7.1 Подготовка образцов для испытания

К образцам для проведения испытания предъявляются следующие требования:

1. Образец должен иметь форму таблетки высотой 10 мм и диаметром 10 мм.
2. Поверхность образца должна быть достаточно гладкой.

Изготовление образцов производится с помощью формования в пресс-форме или же в литевой форме при температуре перехода испытуемого материала в вязкотекучее состояние.

### **3.7.2 Методика проведения испытаний**

Исследуемый образец помещается на подставку, находящуюся внутри измерительного стакана (4). Сверху на образец ставится стержень (5), который соприкасается с индикатором. Дают нагрузку на образец и ставят стрелку индикатора (2) на ноль. Показания индикатора при комнатной температуре должны соответствовать нулевому делению шкалы. Далее производят нагрев испытуемого образца со скоростью 1-2 °С в минуту и измеряют деформацию через каждые 5 °С. Образец держат под нагрузкой в течение 10 сек. По истечении этих 10 секунд измеряется величина деформации, после чего снимают нагрузку и в течение последующих 10 секунд измеряют величину остаточной деформации. Показания индикатора записывают в таблицу. Таблетки поликарбоната, а также его композиций испытывались под нагрузкой 1 кг и с заданной выше скоростью повышения температуры.

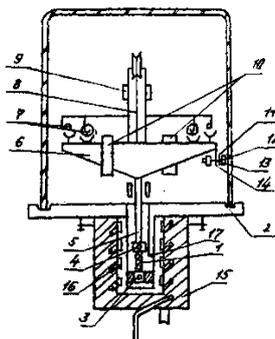
### **3.8. Динамический механический анализ**

Выявление температуры стеклования и изменение модуля упругости композиций в области температуры стеклования осуществлялось с помощью крутильного маятника МК-3 методом свободно-затухающих колебаний с определением тангенса угла механических потерь и динамического модуля упругости.

Исследуемая композиция в виде пластинки длиной 62,2 мм, шириной 4,5 мм и толщиной 0,9 мм помещалась в термокриокамеру прибора (3.8.1.), термостатировалась в течение 10 минут. Образцы для испытаний готовили методом прессования, описанным по выше описанной технологии.

С помощью электромагнита в системе возбуждались колебания; в ходе их свободного затухания регистрировались значения периода и логарифмического декремента затухающих колебаний. Термостатирование проводится с повышением температуры до 80-90 °С через каждые 5 °С, впоследствии вблизи температуры стеклования, начиная от температуры 60

°С, термостатировали через каждый 1 °С. Измерение значения периода и логарифмического декремента проводились не менее 5 раз для каждого значения температуры.



**Рис. 3.8.1. Устройство прибора для ДМА**

1 - образец; 2 - станина; 3,4 - зажимы; 5 - удлинитель; 6 - инерционная масса; 7-грузы, регулирующие момент инерции; 8 - торсион; 9 - уравнивающий груз; 10 - электромагнит; 11 - шкала контроля угла поворота; 12 - лампа; 13 - фотоэлемент; 14 - флажок; 15 - термокриокамера; 16 - электронагреватель; 17 - термopара.

Форм-фактор рассчитывали по формуле:  $F = \frac{bd^3}{3l} \left( 1 - 0,63 \frac{d}{b} \right)$ , где  $b$  - ширина

образца,  $d$  - толщина образца,  $l$  - длина образца.

Модуль упругости рассчитывали по формуле:  $G' = \frac{I}{F} \left( \frac{4\pi^2 + \lambda k^2}{Tk^2} - \frac{4\pi^2}{T_0^2} \right)$ , где

$I$  - момент инерции,  $F$  - форм-фактор образца,  $\lambda k$  - логарифмический декремент,  $Tk$  - период колебаний системы с образцом,  $T_0$  - период колебаний системы без образца,  $\pi = 3,14159\dots$

Тангенс угла механических потерь рассчитывали по формуле:

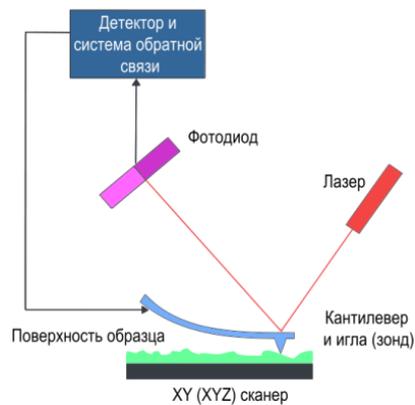
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\lambda k}{\pi} \left( \frac{1}{1 + \frac{\lambda k^2}{4\pi^2} - \frac{Tk^2}{T_0^2}} \right)$$

Температуру стеклования определяли по максимуму тангенса угла механических потерь при нагревании образца на кривой зависимости тангенса угла механических потерь от температуры.

### 3.9. Сканирующая атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп — микроскоп высокого разрешения, основанный на взаимодействии зонда с поверхностью исследуемого образца. Принцип его работы показан на рисунке 3.9.1.

Обычно под взаимодействием понимается притяжение или отталкивание зонда кантилевера, вызванное силами Ван-дер-Ваальса. При использовании специальных кантилеверов можно изучать электрические и магнитные свойства поверхности.



**Рис. 3.9.1. Схема работы атомно-силового микроскопа**

В отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью АСМ можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Кроме того, АСМ способен измерять рельеф образца, погружённого в жидкость, что позволяет работать с органическими молекулами, включая ДНК. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от радиуса кривизны кончика зонда. Разрешение достигает атомарного по вертикали и существенно превышает его по горизонтали.

### **3.9.1. Принцип работы**

Атомно-силовой микроскоп представляет собой систему образец + игла (кантилевер). На малых расстояниях между двумя атомами, один на подложке, другой на острие, при расстоянии около одного ангстрема действуют силы отталкивания, а на больших — силы притяжения. Величина этого усилия экспоненциально зависит от расстояния образец-игла. Отклонения зонда при действии близко расположенных атомов регистрируются при помощи измерителя наноперемещений, в частности, используют оптические, ёмкостные или туннельные сенсоры. Добавив к этой системе устройство развёртки по осям X и Y, получают сканирующий АСМ.

Основные технические сложности при создании микроскопа:

1. Создание иглы, заострённой действительно до атомных размеров.
2. Обеспечение механической (в том числе, тепловой и вибрационной) стабильности на уровне лучше 0,1 ангстрема.
3. Создание детектора, способного надёжно фиксировать столь малые перемещения.
4. Создание системы развёртки с шагом в доли ангстрема.
5. Обеспечение плавного сближения иглы с поверхностью.

### **3.9.2. Обработка полученной информации**

Как правило, снятое на сканирующем зондовом микроскопе изображение трудно поддается расшифровке из-за присущих данному методу искажений. Практически всегда результаты первоначального сканирования подвергаются математической обработке. Для этого используется программное обеспечение, непосредственно поставляемое с микроскопом.

### **3.9.3 Оборудование для атомно-силовой микроскопии**

Исследования поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведены с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия, Зеленоград) в контактном режиме. Для обработки изображений, их графического представления и построения сечений рельефа поверхности использовали программу ФемтоСкан-001.

## **3.10. Исследование микротвердости образцов**

Для определения микротвердости использовались образцы, полученные методом литья под давлением – диски, полученные по вышеописанной методике.

$$H_{\mu} = \frac{1,854 \cdot 10^5 \cdot F}{d^2}, \text{ где } F \text{ — нагрузка, Н; } d \text{ - диагональ отпечатка, обычно } 7\text{—}50 \text{ мкм; } d^2/1,854 \text{ —}$$

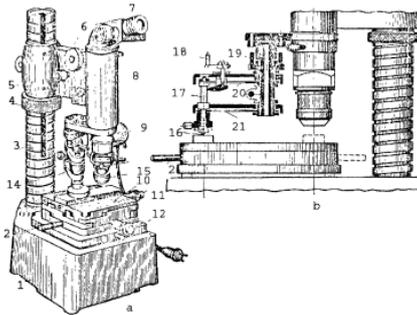
площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка.

Метод стандартизован (ГОСТ 9450—76). В качестве индентора при измерении микротвердости чаще всего, как и в случае определения твердости по Виккерсу, используют правильную четырехгранную алмазную пирамиду с

углом при вершине  $136^\circ$ . Эта пирамида плавно вдавливалась в образец при нагрузках от 5 до 100 г. Число микротвердости  $H_{\mu}$ , МПа, определялось по формуле выше.

### 3.10.1 Методика проведения испытания

Измерение микротвердости осуществлялось на дисках, полученных методом литья под давлением, на приборе ПМТ-3 (рис. 3.10.1.).



**Рис. 3.10.1. Прибор для определения микротвердости ПМТ-3**

Образец устанавливался на основание (металлическую плоскую пластину) через подложку из пластилина, обеспечивающую с помощью специального пресса параллельность поверхности лопатки и плоскости стола прибора ПМТ-3, находящегося в положении измерения микротвердости (повернут до упора по часовой стрелке). С помощью винтов 5 и 6 осуществляется наводка на резкость, а перемещением стола микрометрическими винтами 12 и 13 выбирается место нанесения отпечатка микротвердости.

Затем стол переводится в положение нанесения отпечатка плавным его поворотом против часовой стрелки до упора с помощью рукоятки 2. На механизм нагружения прибора ПМТ-3 устанавливается груз, соответствующий необходимой величине нагрузки (5, 10, 20, 50 и 100 г). Поворотом рукоятки 18 механизма нагружения против часовой стрелки до упора, последующей выдержкой отпечатка под нагрузкой в течение 10 секунд и возвратом рукоятки 18 в исходное положение осуществляется цикл нанесения отпечатка микротвердости. Поворотом стола в положение измерения отпечатка микротвердости (по часовой стрелке до упора)

помещался отпечаток в поле микроскопа (при необходимости корректировалась наводка на резкость). Совмещая перекрестие микроскопа последовательно с правым и левым углом отпечатка, считывались соответствующие показатели  $d_1$  и  $d_2$  со шкалы (сотни мкм) и лимба (десятки и единицы мкм) 10 микроскопа.

По приведенной методике осуществлялось измерение 5 отпечатков микротвердости при каждой нагрузке. Затем для каждого материала строилась зависимость микротвердости от параметра  $h$ .

### 3.11. Фрикционные испытания

Для исследования трения образцов использовали торцевую машину трения типа И-47К54 (рис. 3.11.1.).



**Рис. 3.11.1. Трибологическая машина «И47К54»**

Исследуемый образец диск  $d = 20$  мм,  $h = 4$  мм. Использовалась кольцевое контртело с  $D=16$ мм и  $d=4$  мм с нанесенным на поверхность абразивом. Испытания проводились на торцевой машине трения со скоростью  $0,5$  м/с и нагрузке  $1$  кгс/см<sup>2</sup>. Испытания длились 30 секунд.

Износ образца измерялся с помощью электронных весов (с точностью до  $0,0001$  г) в начале и в конце каждого часа испытания.

### 3.12. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь

Определение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот и температур проводят по ГОСТ 22372-77. Сущность метода заключается в измерении диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в интервале температур от  $25$  до  $110$  °С при различных частотах –  $1$ ,  $10$  и  $100$  кГц.

Исследуемый образец помещается между двумя электродами. Верхний электрод диаметром 10 мм, обернутый алюминиевой фольгой, прижимается к поверхности образца грузом. Нижний электрод диаметром 25 мм закреплен неподвижно. Электродное устройство помещается в термокамеру, обеспечивающую равномерный нагрев в интервале температур.

Для измерения  $c$  и  $\operatorname{tg}\delta$  используется измеритель иммитанса Е7-20.

Проведение опыта составляет в среднем 30 минут.

Далее полученные значения  $c$  и  $\operatorname{tg}\delta$  заносятся в компьютерную программу Excel. Диэлектрическая проницаемость рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = c \cdot h / S \cdot \varepsilon_1,$$

где  $c$  – емкость образца,  $h$  – толщина образца,  $S$  – площадь электрода,  $\varepsilon_1=8,854$ .

По полученным данным строятся графики (зависимость  $\varepsilon$  от температуры при различных частотах, зависимость  $\operatorname{tg}\delta$  от температуры при различных частотах).

### 3.13. Метод измерения удельного объемного сопротивления.

Измерение удельного объемного сопротивления проводят по ГОСТ 6433.2-71. Сущность метода заключается в определении сопротивления образца при постоянном напряжении в диапазоне температур.

Исследуемый образец также помещается между двумя электродами, как и в предыдущем методе измерения.

Для проведения измерений используется специальная аппаратура – электрометр Кейсли.

Проведение опыта составляет в среднем 15 минут.

Далее полученные значения заносятся в компьютерную программу Excel.

Удельное объемное сопротивление определяется по формуле:

$$\rho_v = RS / h,$$

где  $R$  – измеряемое сопротивление,  $S$  – площадь электродов ( $S=\pi D^2/4$ ),  $h$  – толщина образца.

По полученным значениям строится график (зависимость удельного объемного сопротивления от температуры).

#### **4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

#### **4.1. Разработка материалов на основе поликарбоната с улучшенными физико-механическими свойствами.**

##### ***4.1.1. Модификация поликарбоната полимерами.***

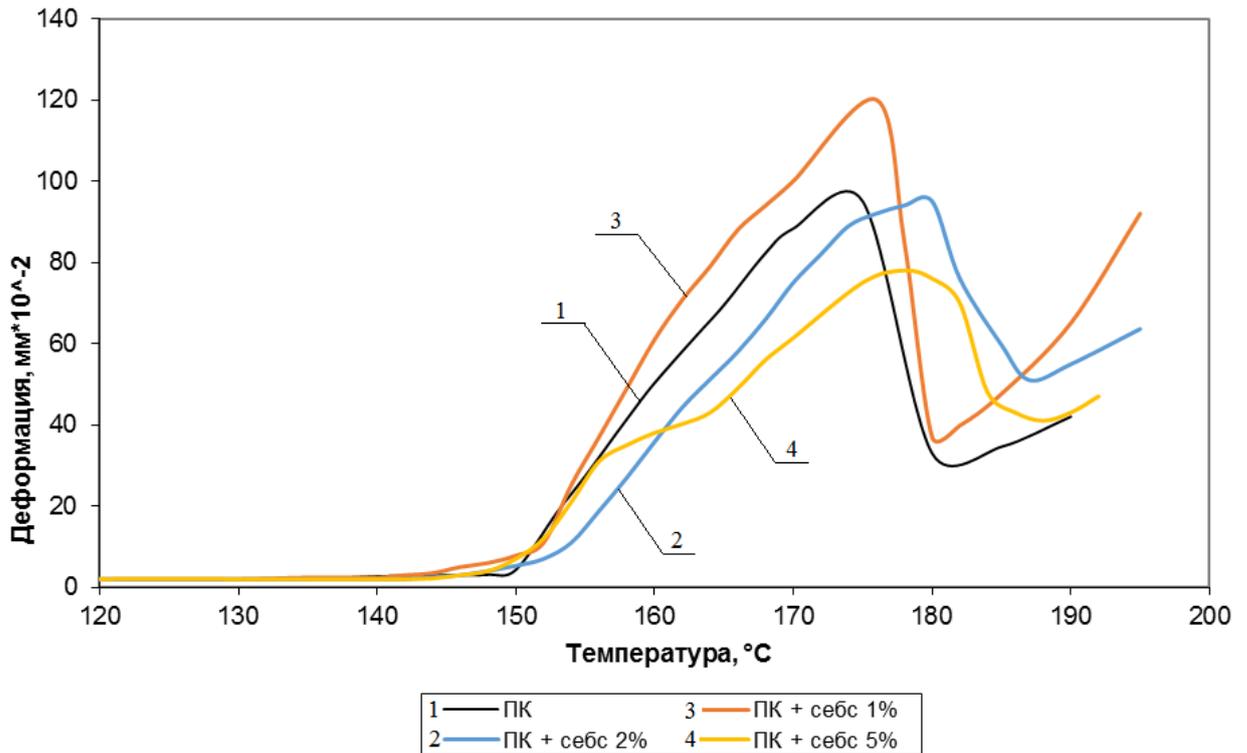
В виду того, что поликарбонат, предназначенный для медицинских целей, должен обладать достаточно высокой стойкостью к УФ излучению, была исследована возможность его модификации термоэластопластом (ТЭП): стирол-этилен-бутилен-стирольным блоксополимером (СЕБС).

Используемый в качестве модификатора термоэластопласт СЕБС имеет допуск для контакта с пищевыми продуктами, кроме того обладает превосходной стойкостью к воздействию озона, УФ излучения, слабых щелочей и кислот, бактериям и грибкам.

СЕБС - полимерный материал, обладающий в условиях эксплуатации высокоэластичными свойствами, характерными для эластомеров, а при повышенных температурах обратимо переходящий в пластическое или вязкотекучее состояние и перерабатываемый подобно термопластам.

На основе поликарбоната и ТЭП готовили композиции со следующим содержанием СЕБС: 1, 2 и 5 мас.% .

Изучение деформационных свойств термомеханическим методом полученных композиций проводили в интервале температур 120-200 °С при скорости нагрева 1-1,5 °С/мин, данные представлены на рисунке 4.1.1. Установлено, что при содержании СЕБС 5 мас.%, температура стеклования поликарбоната смещается в область более низких температур, что скорее всего связано с пластифицирующей ролью СЕБС, так как его температура течения лежит в области 170-180°С. Однако, при содержании термоэластопласта до 5 мас.% температура стеклования поликарбоната или не изменяется, или незначительно растет.



**Рис 4.1.1. Термомеханические кривые композиций поликарбоната, содержащих термоэластопласт**

Были изучены деформационно-прочностные свойства поликарбоната, модифицированного термоэластопластом, данные представлены в таблице 4.1.2. Заметное снижение прочности при разрыве по сравнению с поликарбонатом наблюдается в смеси с содержанием 5 мас.% ТЭП, в то же время при этом наблюдается увеличение относительного удлинения. Введение малых количеств СЕБС (2-3 мас.%) обеспечивает рост ударной вязкости образцов с надрезом более чем в 2 раза. Прочность при изгибе и разрыве остается практически неизменной, относительное удлинение носит экстремальный характер с минимумом при содержании ТЭП 1 мас.%, при этом усадка образцов или не меняется, или незначительно увеличивается.

Величина ударной вязкости композиции значительно повышается с увеличением концентрации СЕБС для образцов с надрезом. Принцип модификации, по-видимому, заключается в диспергировании в полимерной матричной фазе эластичных микрочастиц, которые в период концентрации напряжений удара способствуют образованию вокруг них сетки микротрещин и одновременно, эластично деформируясь, предотвращают

проращение микротрещин в магистральную трещину. Из теории упрочнения хрупких полимеров эластомерами следует, что эффект повышения ударной вязкости достигается лишь в том случае, если каждая частица эластомера будет способствовать дроблению дошедшей до нее трещины.

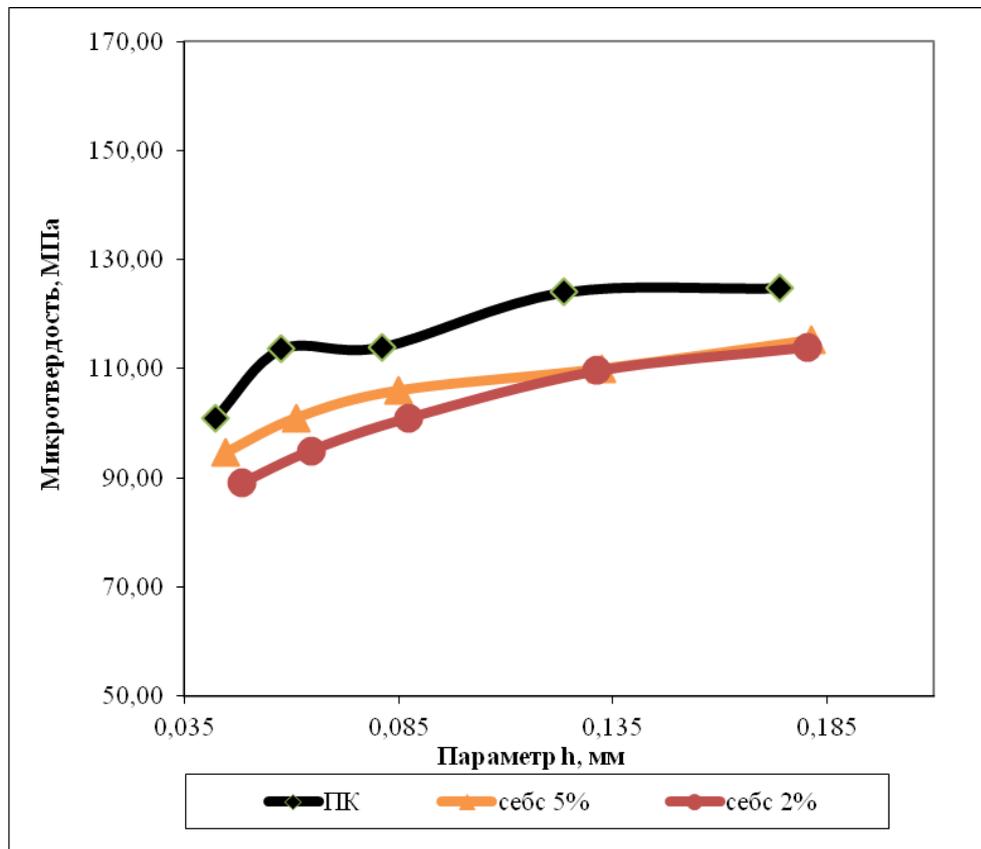
**Таблица.4.1.2. Физико-механические свойства материалов на основе ПК, модифицированных термоэластопластом**

Композиция	А, кДж/м <sup>2</sup>		σ <sub>и</sub> , МПа	σ <sub>р</sub> , МПа			ε, %			У, %	ПТР, г/10 мин
	с надр	без надр		10 мм/мин	20 мм/мин	230 мм/мин	10 мм/мин	20 мм/мин	230 мм/мин		
РС-010 (РС)	-	70	80	-	58	-	-	172	-	0,70	10
Lexan (L)	12	103	78	53	-	61	30	-	17	0,78	25,5
L+1мас.% СЕБС	22	101	78	50	-	59	15,8	-	18	0,76	21,3
L+2мас.% СЕБС	39	96	74	47	-	55	20,8	-	19	0,70	26,4
РС+3мас.% СЕБС	-	71	76	-	52	-	-	190	-	0,75	7
L+5мас.% СЕБС	36	94	72	43	-	51	35	-	25	0,77	16,3

Сравнительный анализ полученных результатов деформационно-прочностных исследований показывает, что введение термоэластопласта в состав композиций с поликарбонатом положительно влияет на прочностные и технологические характеристики. Так, введение даже малых количеств ТЭП (1-2 мас.%) обеспечивает рост ударной вязкости образцов с надрезом более чем в 2 раза, при этом образцы без надреза не разрушаются и прочность остается на уровне исходного ПК. Прочность при изгибе и разрыве практически не снижается при введении ТЭП до 5 мас.%, при этом относительное удлинение носит экстремальный характер с минимумом в 1 мас.%, усадка образцов или не меняется, или незначительно увеличивается, данные результаты представлены в таблице 4.1.2. Помимо этого введение СЕБС способствует снижению пульсаций при переработке поликарбоната и снижению температуры переработки ПК, что положительно влияет на энергоэффективность процесса переработки.

Исследование микротвердости образцов с СЕБС (рис. 4.1.2.), свидетельствует о том, что микротвердость образцов с увеличением содержания термоэластопласта даже в малых концентрациях снижается. Это связано с гораздо более низкой твердостью термоэластопласта по сравнению

с поликарбонатом, однако, характер кривых показывает, что однородность образцов с СЕБС - достаточно хорошая, так как полученные зависимости носят практически линейный характер.



**Рис. 4.1.2. Микротвердость композиций поликарбоната, модифицированных термоэластопластом**

Для расширения ассортимента разрабатываемых материалов и для удешевления готовой продукции нами был выбран способ модификации поликарбоната другими полимерами близкого строения.

В работе был выбран АБС-пластик, так как он хорошо совмещается с поликарбонатом. АБС-пластик обладает высокой стойкостью к ударным нагрузкам, имеет высокую химическую стойкость и хорошо перерабатывается. К тому же АБС-пластик способствует заполнению микротрещин, образующихся в поликарбонате за счет высоких внутренних напряжений.

Для исследования зависимости свойств поликарбоната от содержания АБС-пластика были приготовлены композиции с содержанием АБС: 5, 10, 25, 50 и 75 мас.%, результаты представлены в табл. 4.1.3.

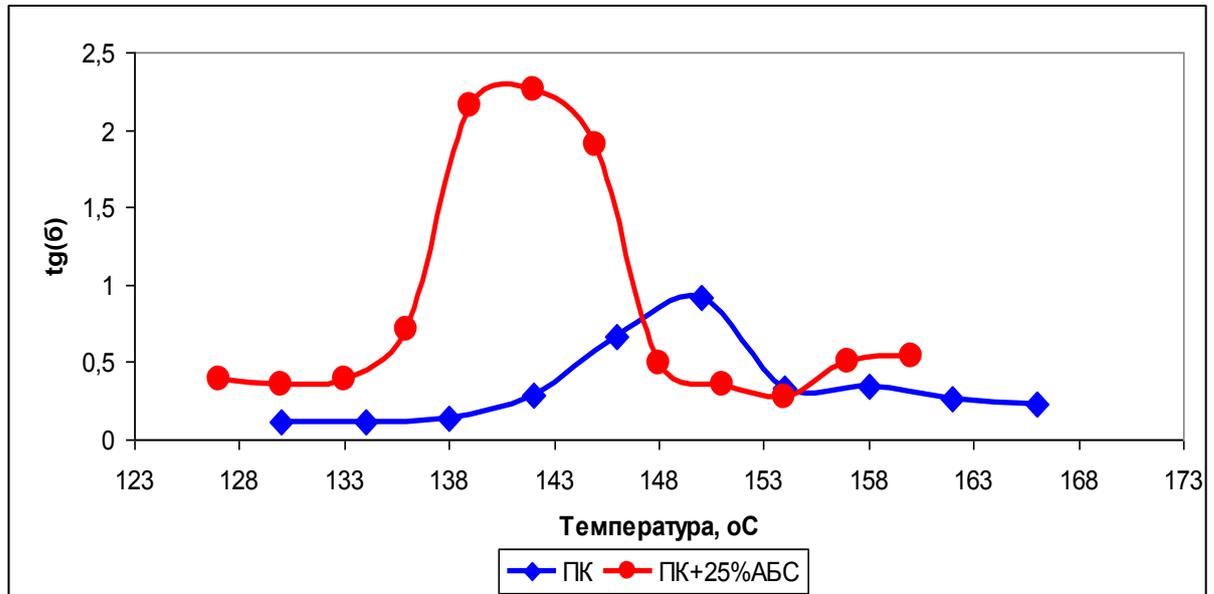
Из результатов, приведенных в таблице 4.1.3., можно сделать вывод, что оптимальным является содержание АБС-пластика в области до 25 мас.%. В этом случае удастся повысить ударную вязкость, прочность при изгибе, прочность при разрыве, удастся снизить технологическую усадку, что обеспечивает размерную стабильность образцов, также удастся повысить стабильность процесса переработки, которая проявляется в более равномерном выходе материала из головки экструдера. Дальнейшее увеличение содержания АБС способствует ухудшению проведения процесса переработки и снижению всех характеристик.

Ударная вязкость образцов без надреза при содержании АБС-пластика до 25мас.% практически не меняется, а в образцах с надрезом увеличивается. Это может быть связано с тем, что при таком содержании АБС в смеси наблюдается синергический эффект, что приводит к росту ударной вязкости и других физико–механических показателей. Однако, при увеличении содержания АБС в смеси более 25мас.% ударные характеристики резко снижаются, особенно это заметно на образцах без надреза. Это может быть связано с особенностями переработки получаемых композитов, в результате чего при большем содержании АБС резко ухудшаются свойства композитов.

**Таблица 4.1.3. Зависимость свойств материала на основе ПК от содержания АБС**

Композиция	А, кДж/м <sup>2</sup>		$\sigma_{и}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа, МПа		$\epsilon$ , %		У, %	ПТР, г/10 мин
	С надр	Без надр		10 мм/мин	230 мм/мин	10 мм/мин	230 мм/мин		
ПК	12	103	78	53	61	30	17	0,78	25,5
ПК+АБС 5 мас.%	13	110	85	53	64	19	22	0,66	25
ПК+АБС 10 мас.%	14	96	84	52	63	16	17	0,7	25
ПК+АБС 25 мас.%	19	93	80	50	58	18	19	0,75	28
ПК+АБС 50 мас.%	15	28	79	46	58	12,5	14,5	0,88	36
ПК+АБС 75 мас.%	16	3	82	42	52	11	13	0,91	63

Результаты ДМА, представленные на рисунке 4.1.3., показывают, что введение в ПК АБС-пластика повышает подвижность структурных элементов системы, об этом свидетельствует рост тангенса угла механических потерь, что в свою очередь способствует снижению внутренних напряжений за счет увеличения скорости протекания релаксационных процессов.



**Рис.4.1.3. Тангенс угла механических потерь ПК и композита ПК/АБС**

Также по результатам этого исследования можно сделать вывод, что поликарбонат и АБС-пластик совместимы, т.к. на кривых зависимости угла механических потерь от температуры эксперимента наблюдается только один пик. Температура стеклования композиции, содержащей 25 мас.% АБС, смещается в область более низких температур на 8 °C (со 150 °C для исходного ПК до 142 °C для композита с 25 мас.% АБС).

Прочность при изгибе практически не зависит от содержания АБС-пластика в сополимере ПК-АБС. В то же время прочность при разрыве снижается с увеличением содержания АБС, это, возможно, связано с тем, что прочность самого АБС-пластика ниже, чем у ПК.

#### **4.1.2. Модификация поликарбоната наноразмерными наполнителями**

Для исследования возможности увеличения физико-механических показателей ПК, таких как прочность при изгибе и растяжении, были

использованы углеродные наноматериалы. Получена зависимость прочностных характеристик КМ от содержания многослойных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки (УНТ) - протяжённые структуры в виде полого цилиндра, состоящие из 10- 15 слоев нанотрубок с внешним диаметром от 10 до 15 нм, длиной от 1 до 15 мкм.

Для исследования зависимости свойств поликарбоната от содержания многослойных нанотрубок были приготовлены три композиции с содержанием УНТ: 0,2; 0,4; и 0,8 мас.%, результаты представлены в таблице 4.1.4.

**Таблица 4.1.4. Характеристики ПК, модифицированного УНТ**

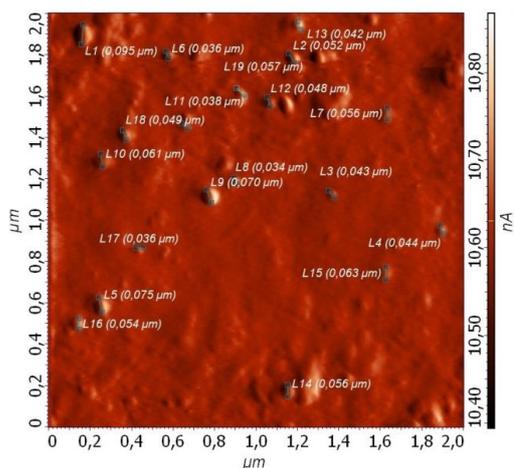
Композиция	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{и}$ , МПа	$\sigma_{р}$ , МПа	$\epsilon$ , %	У, %	ПТР, г/10 мин
ПК	12	78,2	61	17,5	0,78	25,5
ПК+0,2 мас.% УНТ	18	89,8	67	17	0,62	19,4
ПК+0,4 мас.% УНТ	15,5	85	66	16	0,63	22,8
ПК+0,8 мас.% УНТ	9,0	81,9	64,3	16	0,60	20,8

Данные углеродные нанотрубки французской фирмы Arkema поставляются в виде гранулированного суперконцентрата УНТ в олигомере бутадиена. Полученный суперконцентрат подвергался предварительному измельчению в агатовой ступке для лучшего распределения наночастиц в полимерной матрице.

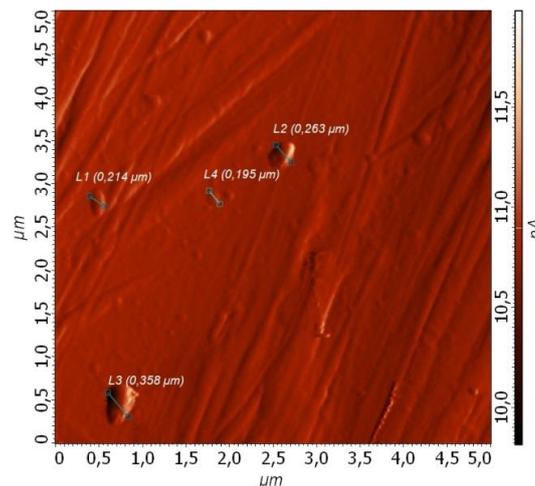
Как видно из приведенных данных, введение нанотрубок более 0,4 мас.% , приводит к снижению ударной вязкости (A) образцов с надрезом ниже показателей исходного ПК, что объясняется увеличением дефектности образцов, очевидно, за счет роста числа и размеров образующихся агломератов УНТ, что хорошо заметно на снимках атомно-силовой микроскопии, представленных на рисунках 4.1.4-4.1.5. На рисунке 4.1.4 показано, что размеры агломератов УНТ меньше, чем на снимке 4.1.5. Было выявлено, что для образцов без надреза ударная вязкость остается на уровне исходного поликарбоната и образцы не разрушаются, при этом возрастает прочность при изгибе ( $\sigma_{и}$ ) и разрыве ( $\sigma_{р}$ ), а также снижается усадка (У).

На рисунке 4.1.4 можно наблюдать достаточно равномерное распределение УНТ в матрице ПК с образованием небольшого количества агломератов размером 200-250 нм. Исходя из этого, можно сделать заключение о формировании структуры с более высокой степенью кристалличности, о чем свидетельствует развитая фибриллярная структура, повышенные физико-механические и технологические параметры.

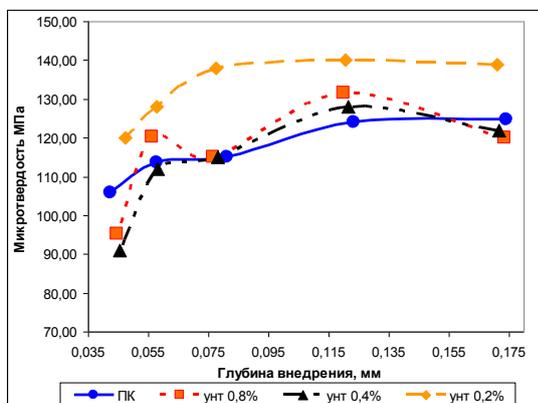
При увеличении содержания УНТ выше 0,4 мас.% (рис. 4.1.5.) наблюдается по сравнению с содержанием 0,2 мас.% снижение всех прочностных показателей (табл. 4.1.4.). При этом хорошо видна развитая аморфная структура полученного КМ с образованием крупных агломератов, которые вероятно выступают в роли дефектов; размеры обнаруженных агломератов составляют 250-350 нм.



**Рис. 4.1.4.** АСМ фотография материала на основе ПК, модифицированного УНТ 0,2мас.%



**Рис. 4.1.5.** АСМ фотография материала на основе ПК, модифицированного УНТ 0,4мас.%



**Рис. 4.1.6.** Микротвердость материалов на основе ПК, модифицированного УНТ

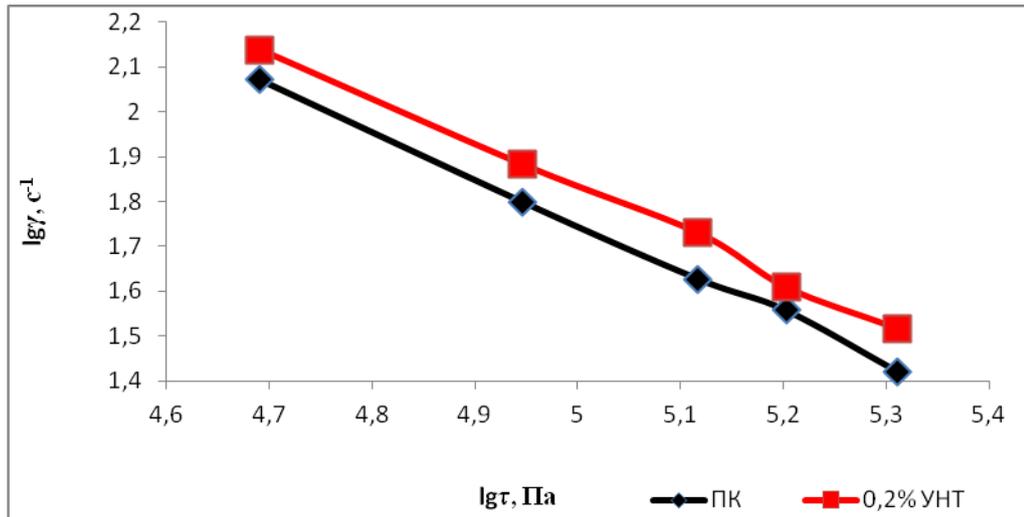
В работе сделано предположение, что углеродные нанотрубки выступают в роли структурообразователей. Структура поликарбоната, модифицированного углеродными нанотрубками, менее дефектна и более однородна (рис. 4.1.4.-4.1.5.), что коррелирует с данными, полученными при исследовании микротвердости (рис. 4.1.6.): однородность материала повышается по сравнению с исходным ПК, также при этом выше поверхностная твердость.

Из характера кривых рисунка 4.1.6. можно сделать вывод, что в поверхностном слое наблюдается низкая однородность материала, так как при малых нагрузках значения микротвердости значительно меньше, чем при больших, что может быть связано с технологией получения образцов. Однако, при больших нагрузках кривая практически линейна, что, по всей вероятности, связано с достаточно хорошей однородностью материала внутри изделия. Увеличение концентрации нанотрубок более 0,2 мас.% приводит к снижению микротвердости, что обусловлено худшим распределением материала, образованием более крупных агрегатов и увеличением их количества.

Испытания на износ имели сравнительный характер, которые показали 10% увеличение стойкости композита к износу при содержании нанотрубок 0,2 мас.% (данные представлены в таблице 4.1.5.). Этот эффект может быть объяснен высокой твердостью углеродных наночастиц и их хорошим распределением в полимерной матрице.

**Таблица 4.1.5. Определение износостойкости композиций, модифицированных нанотрубками**

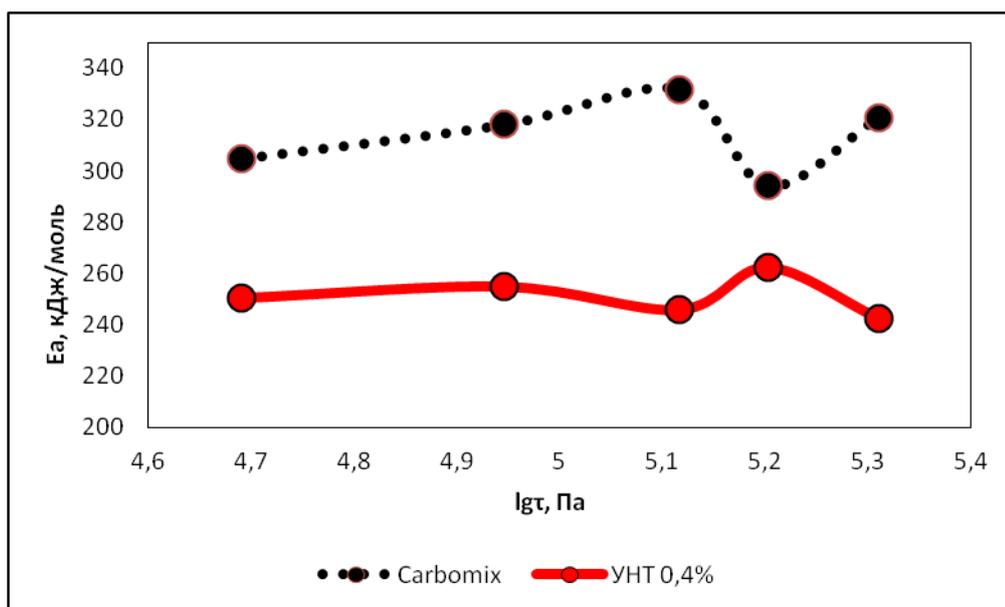
Композиции	Потеря массы, %
ПК (Carbomix)	0,93
ПК + УНТ 0,2 мас.%	0,84
ПК + УНТ 0,4 мас.%	0,96
ПК + УНТ 0,8 мас.%	0,90



**Рис. 4.1.7. Кривые течения ПК и ПК+0,2мас.% УНТ при 280 °С**

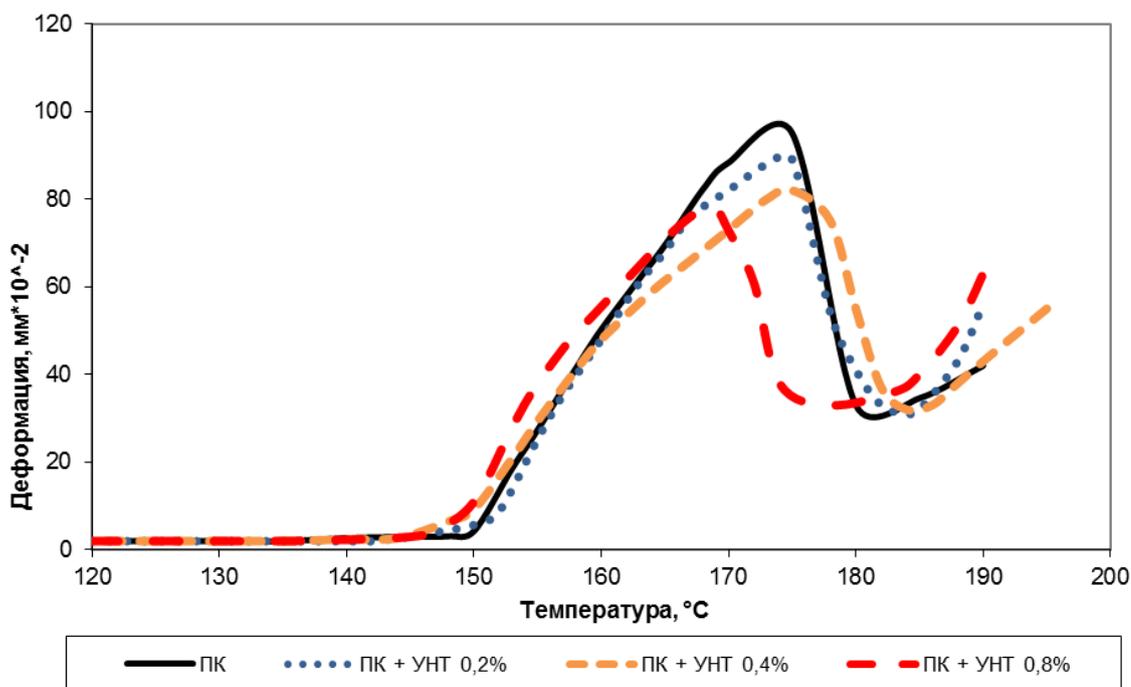
Температура, при которой исследовали реологическое поведение расплавов, практически соответствует температуре переработки ПК. На рис. 4.1.7. представлены зависимости скорости сдвига исследуемых полимерных материалов от напряжений сдвига при температуре 280°С. Кривые течения расплавов, содержащих УНТ, находятся выше кривой течения исходного ПК, то есть для системы ПК-УНТ характерны более высокие скорости сдвига во всем исследуемом диапазоне напряжений сдвига, что может быть связано со структурными изменениями, возможно сопровождаемыми увеличением подвижности надмолекулярных структур. Эти данные хорошо согласуются с данными, полученными при исследовании энергии активации вязкого течения в диапазоне температур 250÷280 °С, представленными на рис. 4.1.8.

При изучении особенностей течения композиций ПК с добавкой УНТ 0,2 мас.%, выбранной в качестве оптимальной концентрации, наблюдается увеличение подвижности структурных элементов матрицы поликарбоната, что, в свою очередь, снижает вязкость расплава при температуре 280 °С. Анализ кривых течения показал, что происходит снижение энергии активации вязкого течения во всем интервале прилагаемых нагрузок (рис. 4.1.8). Исходя из этого, можно сделать вывод, что введение 0,2 мас. % УНТ наиболее оптимально, так как композиция с данной концентрацией показывает наилучшие прочностные, структурные и реологические свойства.



**Рис. 4.1.8. Энергия активации вязкого течения ПК и ПК+0,2 мас.%**

Анализ термомеханических кривых, представленных на рисунке 4.1.9., показывает, что для исходного ПК, а также композиций на его основе, отсутствует область высокоэластического состояния, характерная для аморфных полимеров. Это может быть связано с тем, что при термостатировании ПК во время проведения исследований, некоторая часть аморфной фазы переходит в кристаллическую. Результаты представлены в таблице 4.1.6.



**Рис. 4.1.9. Термомеханические кривые материалов на основе ПК с УНТ**

**Таблица 4.1.6. Температуры стеклования композиционных материалов на основе поликарбоната и углеродных нанотрубок**

Композиция	Температура стеклования, °С
ПК (Carbomix)	149,3
ПК+0,2 мас.% УНТ	147,5
ПК+0,4 мас.% УНТ	146
ПК+0,8 мас.% УНТ	146

Температура стеклования незначительно снижается с увеличением концентрации нанотрубок.

На следующем этапе работы исследования проводились с углеродными наноструктурами 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 нанографены (УНГ).

Были приготовлены композиции с одним и тем же массовым содержанием углеродных материалов – 0,2 мас.%, которые наносились одинаковым методом – методом опудривания с целью сравнения их влияния на физико-механические характеристики полученных композиций. В качестве оптимальной была выбрана концентрация 0,2 мас.%.

**Таблица 4.1.7. Физико-механические характеристики композитов на основе поликарбоната с нанонаполнителями**

Композиция	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_r$ , Мпа	$\epsilon$ , %	$\sigma_n$ , Мпа	У, %	ПТР, г/10мин
ПК	12	61	17,4	78	0,78	25,5
ПК+0,2 мас.% УНВ	17	65	17,4	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 4.1.7., ПТР заметно увеличивается при введении УНТ с остаточным содержанием катализатора 5 мас.%, что может свидетельствовать о снижении межмолекулярного взаимодействия в матрице поликарбоната, при этом введение всех углеродных нанодобавок приводит к увеличению прочности при изгибе и снижению усадки.

Из полученных данных изменения технологической усадки можно сделать следующий вывод: наименьшие показатели наблюдаются у смесей с

УНГ и УНТ(0,5%), что можно объяснить тем, что удельные поверхности этих наполнителей 1686 м<sup>2</sup>/г и 1308 м<sup>2</sup>/г соответственно, а, следовательно, их объемное содержание в смеси гораздо больше, чем наполнителя с меньшей удельной поверхностью. К тому же композиции имеют более плотную структуру, которая препятствует усадке образцов, эти данные хорошо коррелируют с данными, полученными выше при исследовании структуры нанокомпозитов.

#### ***4.1.3. Модификация поликарбоната микроферами***

В качестве наполнителей в полимерных материалах находят широкое применение сферические дисперсные частицы из различных материалов. Наибольшее распространение из них получили монолитные и полые сферические частицы — микроферы.

Ввиду того, что поликарбонат обладает низкой трещиностойкостью, а изделия на его основе при эксплуатации (особенно при действии УФ излучения) склонны к растрескиванию, было принято решение повысить данный показатель путем введения в состав ПКМ на его основе полых стеклянных микрофер (ПСМС).

Микроферы способствуют повышению прочности при сжатии, уменьшению абразивного износа оборудования, применение полых микрофер позволяет снизить плотность материала.

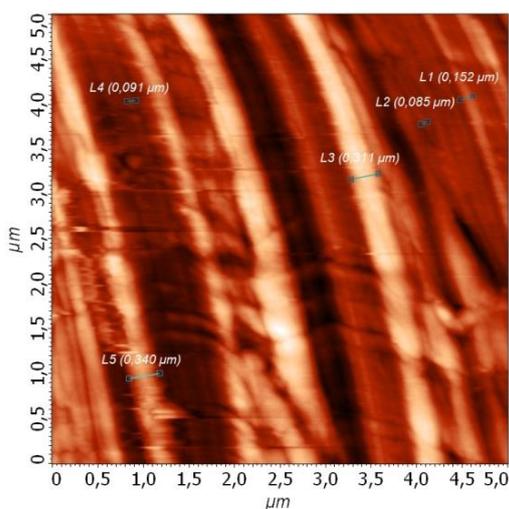
В работе использовались аппретированные  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксиланом полые стеклянные микроферы МС-ВП-А9 гр 2л (ПСМС), которые представляют собой легкий сыпучий порошок белого цвета, состоящий из отдельных полых частиц правильной сферической формы размером в пределах от 2 до 200 мкм, используются в основном размером -от 15 до 125 мкм.

Микроферы вырабатываются из натриевоборосиликатного стекла. Сочетание таких свойств как: сферическая форма, низкая плотность, высокая механическая прочность, термостабильность, химическая инертность,

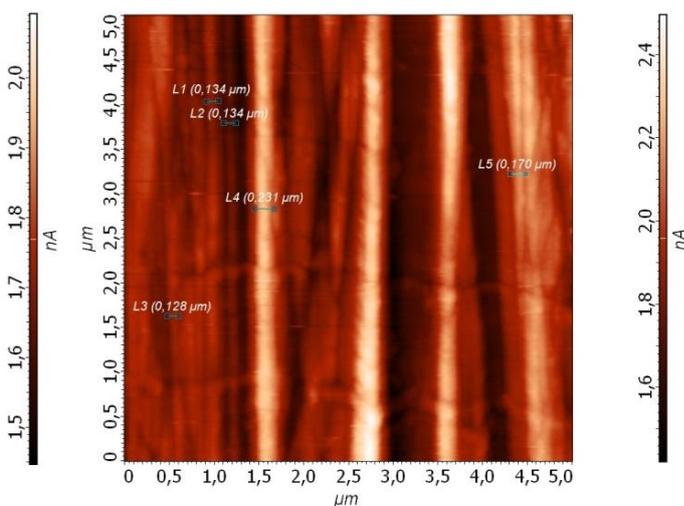
высокая температура плавления ( $\approx 1100^\circ\text{C}$ ), а также точный состав стекла, обеспечили широкий спектр применения продукции в качестве облегчающей добавки, теплоизоляционного наполнителя для композиционных материалов различного назначения и т.д.

Полученные результаты экспериментов (снимки приведены на рисунках 4.1.10. и 4.1.11.) показывают, что в образцах ненаполненного поликарбоната при температуре переработки  $280^\circ\text{C}$  образуются фибриллярные структуры. Это может быть связано, по-видимому, с тем, что при экструзии расплава и дальнейшем его охлаждении до  $90^\circ\text{C}$ , происходит частичная кристаллизация, при этом поликарбонат находится в стеклообразном состоянии и наряду с ближним порядком (аморфные области) появляются упорядоченные области дальнего порядка (кристаллические области).

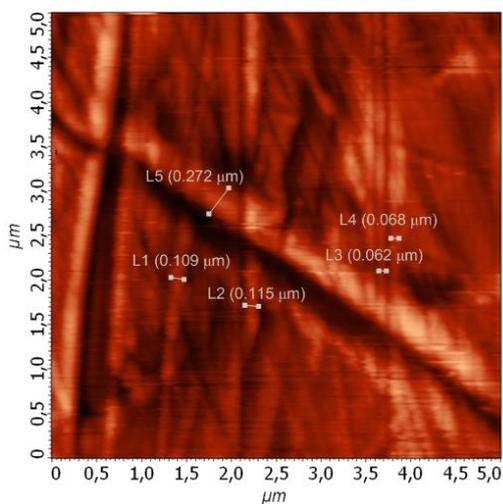
Введение наполнителя в поликарбонат изменяет его надмолекулярную структуру. Так, при введении 1мас. % стеклянных микросфер размер фибрилл резко уменьшается до 62-115 нм. Кроме того, возможно, фибриллы складываются в пачки (размер пачек  $\sim 270$  нм), которые в свою очередь складываются в ленты, так как большое количество фибрилл уходит вглубь материала, что хорошо видно на рис. 4.1.12.



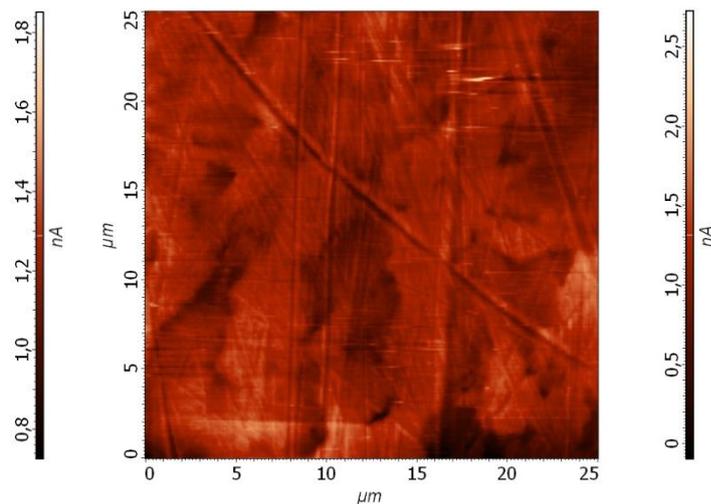
**Рис. 4.1.10. АСМ фотография поликарбоната марки Carbomix 20FC**



**Рис. 4.1.11. АСМ фотография поликарбоната марки Lexan 124R**



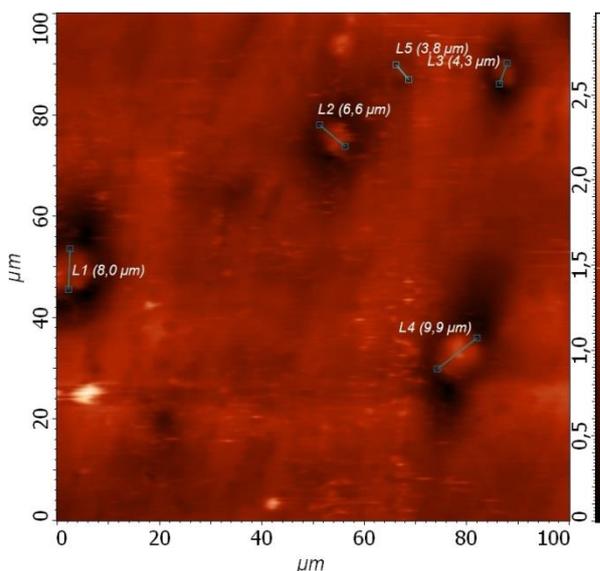
**Рис. 4.1.12.** АСМ фотография ПК+1 мас. % ПСМС



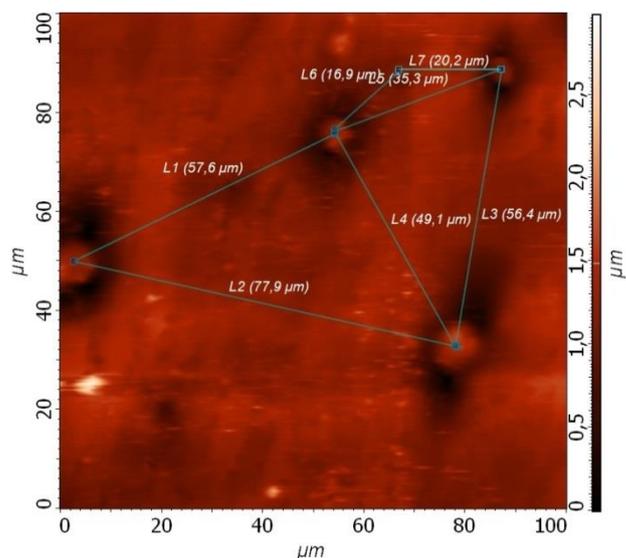
**Рис. 4.1.13.** АСМ фотография радиальных сферолитов в композиции ПК+1 мас. % ПСМС

В данном материале были обнаружены, по-видимому, сферолиты радиального типа, что свидетельствует о росте степени кристалличности материала (рис. 4.1.13.).

Кроме этого было установлено, что стеклянные микросферы после переработки не разрушаются, имеют постоянный размер и достаточно равномерно распределяются в материале. Данные АСМ фотографий представлены на рис. 4.1.14. и 4.1.15.



**Рис. 4.1.13.** Размеры стеклянных микросфер после переработки композиции поликарбонат/стеклянные микросферы, 1 мас. %



**Рис. 4.1.14.** Распределение стеклянных микросфер в композиции поликарбонат/стеклянные микросферы, 1 мас. %

Для анализа поверхности поликарбоната с микросферами после переработки был получен трехмерный снимок участка образца (рис.4.1.16.). Из данного снимка видно, что шероховатость поверхности составляет 1,5 мкм, что соответствует шероховатости формы, на которой получали образцы. На рисунке 4.1.14.-4.1.15. показано распределение микросфер в матрице и их изменение после переработки. На данном рисунке видно, что микросферы не разрушаются, не растрескиваются и не изменяют свою геометрию.

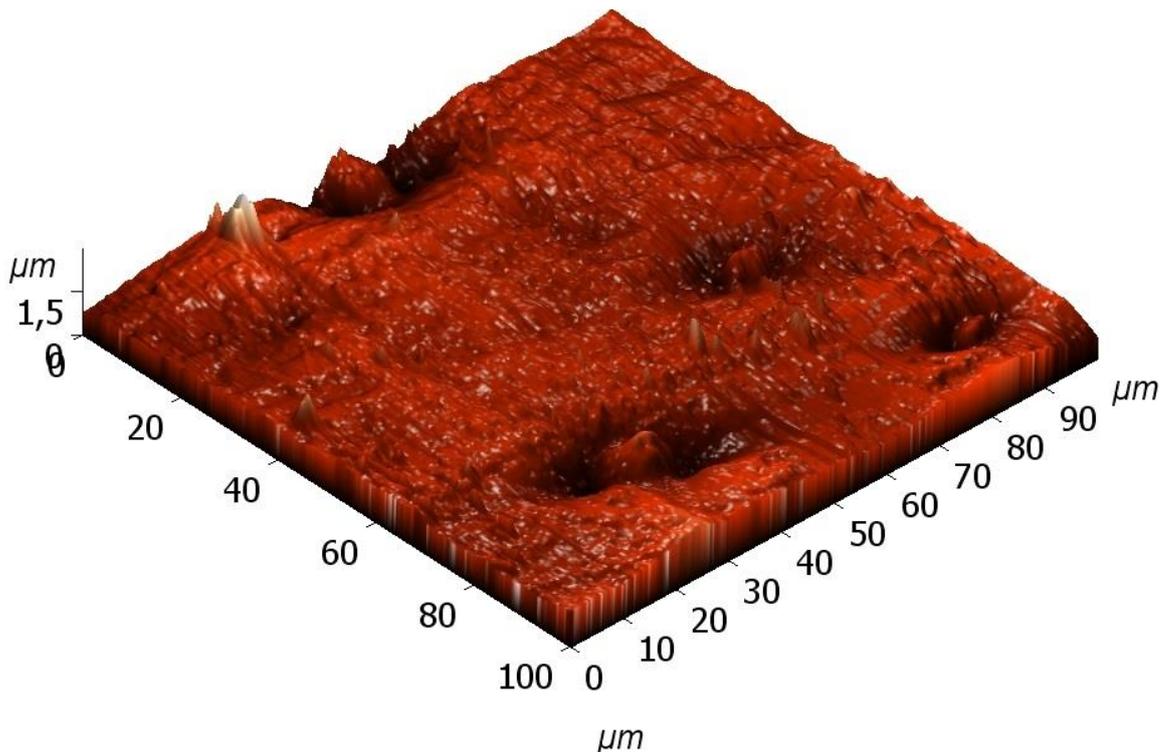


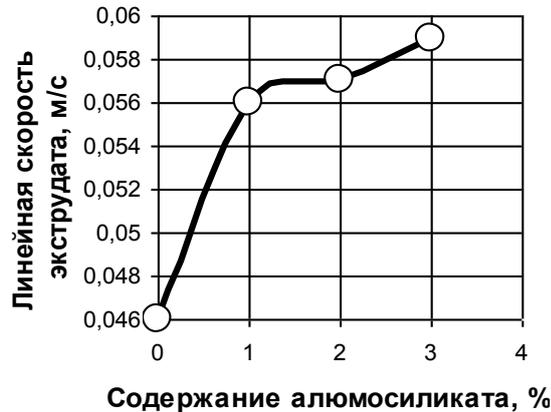
Рис. 4.1.16. Трехмерное изображение участка образца ПК + 1мас. % ПСМС

Таблица 4.1.8. Свойства поликарбоната PC-010, наполненного полыми стеклянными микросферами

Композиция	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_p$ , Мпа	$E_p$ , ГПа	$\varepsilon$ , %	$\sigma_{из}$ , Мпа	ПТР, г /10 мин	У, %
PC-010	70	30	2,2	173	78	10	0,70
1 мас. % ПСМС	69	30	2,1	177	83	12,5	0,65
2 мас.% ПСМС	68	33	2,1	176	81	11,5	0,70

В таблице 4.1.8. представлены физико-механические параметры исходного поликарбоната и композиций с микросферами. Так, введение малых количеств микросфер (1-2 мас.%) позволяет сохранить, а в случае с относительным удлинением и прочностью при изгибе, повысить физико-

механические показатели, снизить технологическую усадку и повысить показатель текучести расплава.



**Рис.4.1.17.** Линейная скорость экструдата полимерного материала на основе поликарбоната

В работе исследовалась возможность интенсификации процесса переработки композиций поликарбоната методом экструзии. Результаты анализа линейной скорости расплава, выходящего из головки экструдера, приведены на рис.4.1.17. Увеличение содержания микросфер приводит к увеличению линейной скорости расплава более чем на 20%, что коррелирует с данными об увеличении показателя текучести расплава, представленными в таблицах 4.1.8. Помимо этого было установлено, что введение ПСМС в количестве 1÷3 мас.% позволяет снизить температуру переработки на 10-15 °С, что позволяет уменьшить энергозатраты при производстве.

#### **4.1.4. Разработка наполненных композиций на основе поликарбоната**

На данный момент среди волокнистых наполнителей на рынке преобладает стекловолокно, но по таким характеристикам, как удельная прочность и теплопроводность, оно существенно уступает углеродному волокну.

В то же время современная экономика требует создания материалов не только с улучшенными прочностными и эксплуатационными характеристиками, но также доступных по стоимости. Поэтому большие надежды в повышении свойств материалов заложены в применении

недорогих и эффективных наполнителей, к которым, безусловно, относится базальт.

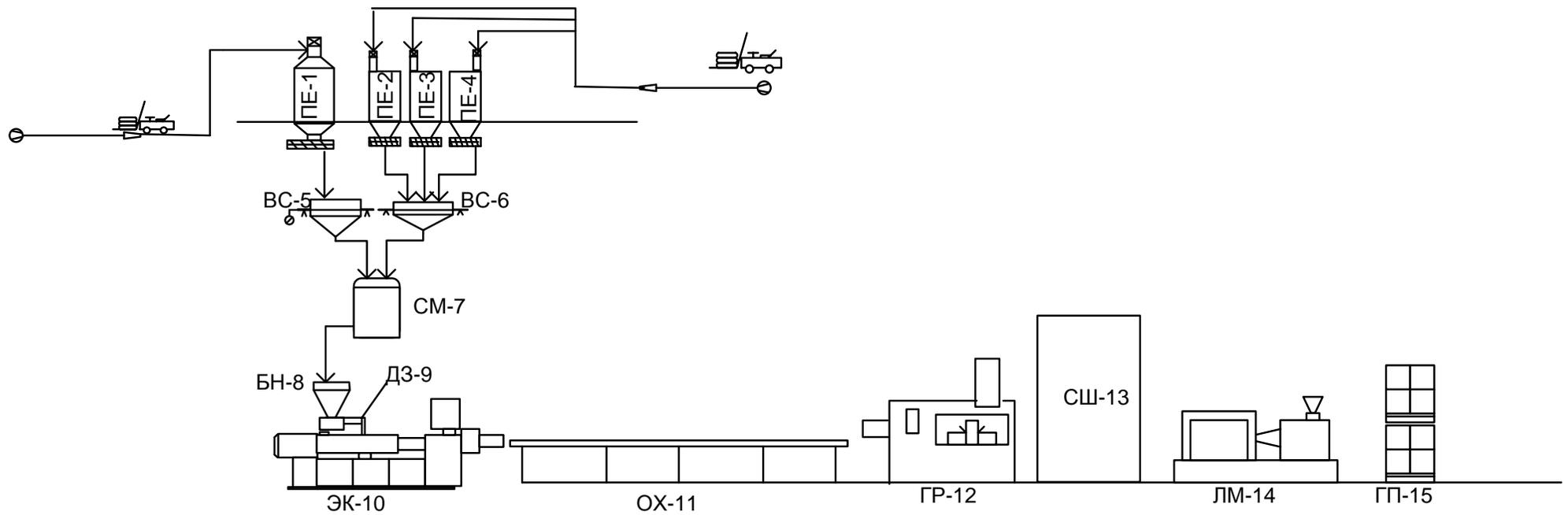
Из представленных сегодня на рынке волокон, углеродное волокно имеет самые высокие механические характеристики, а Е-стекло - самую низкую цену.

Для технико-экономического анализа были взяты типовые стеклянные, базальтовые и углеродные волокна. Так, при увеличении прочности углеродного волокна относительно стеклянного практически в 2 раза, цена 1 кг волокна изменилась в 20 раз. Таким образом, можно сделать вывод, что 10%-ное увеличение прочности волокна дает примерно 2-х кратное увеличение стоимости.

Этот тренд соблюдается для специальных видов волокон, таких как, стекла с повышенными механическими свойствами, высокомодульные стекла (S-2) или арамидные стекла.

Сегодня базальтовое волокно предлагается на рынке по цене в среднем 3 доллара за 1 кг, что делает данный продукт чрезвычайно интересным, даже если иметь в виду только соотношение цена-свойство и не принимать во внимание прочие преимущества базальта. Именно поэтому в качестве армирующего наполнителя в данной работе было выбрано рубленое базальтовое волокно.

Производство наполненных и высоконаполненных материалов традиционными способами по ряду технико-экономических показателей не целесообразно, поэтому была разработана усовершенствованная технологическая схема производства (рис.4.1.18.) получения базальтопластиков на основе поликарбоната, которая отличается наличием обогреваемых силосов и ворошителей.



**Рис.4.1.18. Примерная технологическая схема получения наполненных волокнистыми наполнителями изделий на базе поликарбоната**

PE-1 – промежуточная емкость для поликарбоната; PE-2-4 – промежуточные емкости для добавок и наполнителей; BC-5 – весы для взвешивания поликарбоната; BC-6 – весы для взвешивания добавок; CM-7 – смеситель; BH-8 – бункер; ДЗ-9 – дозатор; ЭК-10 – экструдер; ОХ-11 – охлаждающая ванна; ГР-12 – гранулятор; СШ-13 – сушилка; ЛМ-14 – литьевая машина; ГП-15 – готовая продукция (изделия).

По предложенной схеме производства (рис. 4.1.18.), поликарбонат и добавки со склада хранения загружаются в обогреваемые силосы. Силосы поликарбоната и добавок оборудованы ворошителем. Силос базальтового волокна не содержит ворошителя во избежание комкования волокна. Далее по трубопроводу с помощью пневматической системы полимер, добавки и наполнитель подаются на взвешивающее устройство, где взвешиваются согласно рецептуре. Далее полученная композиция попадает в смеситель, где перемешивается до однородного состава.

На следующем этапе из смесителя смесь шнековым питателем поступает в бункер экструдера, а затем поступает в экструдер, в котором происходит смешение и гомогенизация расплава при температуре 250-280 °С (температура по зонам зависит от получаемого состава). При наполнении поликарбоната более чем 30 мас.% БВ, необходимо использовать боковой дозатор во избежание зависания материала в бункере экструдера. Готовый материал выходит из формующей головки в виде стренг, охлаждается в охлаждающей ванне и поступает в гранулятор.

Модификаторы (малеинизированный полипропилен (МП) и термоэластопласт) вводились в состав наполненного поликарбоната в количестве от 0 до 5 мас. % для улучшения процесса переработки, улучшения совместимости поликарбоната и базальтового волокна, а также для повышения физико-механических свойств. Оценка эффективности модификатора на свойства наполненного поликарбоната оценивалась по их влиянию на деформационно-прочностные и технологические свойства, результаты представлены в таблице 4.1.9.

Наполнение поликарбоната волокнистыми наполнителями составляла от 0 до 30 мас.%. Такое содержание волокна связано с техническими характеристиками оборудования, на котором изготавливались образцы.

Оценка эффективности модификатора на свойства наполненного поликарбоната оценивалась по его влиянию на деформационно-прочностные

и технологические свойства, результаты представлены в таблице 4.1.9. Для сравнения в таблице представлены характеристики стеклонаполненного ПК.

**Таблица 4.1.9. Свойства композиционных материалов на основе поликарбоната**

Композиция	A, кДж/м <sup>2</sup>	A <sub>-30</sub> , кДж/м <sup>2</sup>	σ <sub>и</sub> , МПа	E <sub>и</sub> , МПа	σ <sub>p</sub> , МПа	ПТР, г/10 мин	ε, %	У, %
ПК РС-10	70	50	78	2300	58	10	170	0,70
ПК + 10 мас.% С/В	65	53	88	3200	60	10	35	0,49
ПК +10 мас.% С/В + 1 мас.% МП	53	50	81	3250	55	10	55	0,45
ПК+ 10 мас.% С/В +5 мас.% МБС	60	55	77	2900	51	20	40	0,57
ПК+30 мас.% С/В	37	27	108	4700	125	4	3	0,37
ПК+ 10 мас.% Б/В	60	53	95	3000	67	4,5	20	0,59
ПК+ 10 мас.% Б/В + 1 мас.% МП	50	34	91	1900	65	5	17	0,56
ПК+ 20 мас.% Б/В	51	26	108	3400	74	5	15	0,48
ПК+ 30 мас.% Б/В	30	25	128	5200	133	5,5	13	0,22
ПК+30 мас.% Б/В+3 мас.% ТЭП	45	30	112	4300	71	15	12	0,30

Результаты, представленные в табл. 4.1.9., могут свидетельствовать о том что, содержание базальтового волокна в количестве 30 мас.% оказывает большее влияние на свойства получаемого композиционного материала: прочностные свойства оказываются выше, чем у аналогичных композиций, наполненных стекловолокном. Так, модуль упругости при изгибе оказывается значительно выше, чем в композиции со стекловолокном, и практически в 2 раза выше, чем у исходного поликарбоната. Однако, композиции ПК с содержанием до 30 мас.% стекловолокна технологичнее, чем с содержанием 30 мас.% базальтового волокна за счет более высоких значений ПТР, но нагрузка на оборудование оказывается выше: для стеклонаполненных композитов нагрузка на двигатель составляла ≈80% от

максимальной, а для базальтонаполненных 70-75%. Введение термоэластопласта позволяет значительно снизить нагрузку на оборудование при сохранении на высоком уровне прочностных свойств, помимо этого введение термоэластопласта в композиции, включающие базальтовое волокно, позволяют повысить значения ПТР до необходимых значений. Значительно меньшие значения технологической усадки при наполнении базальтом по сравнению даже со стеклонеполненным ПК, по-видимому, связаны с процессами образования более плотной упаковки в композите.

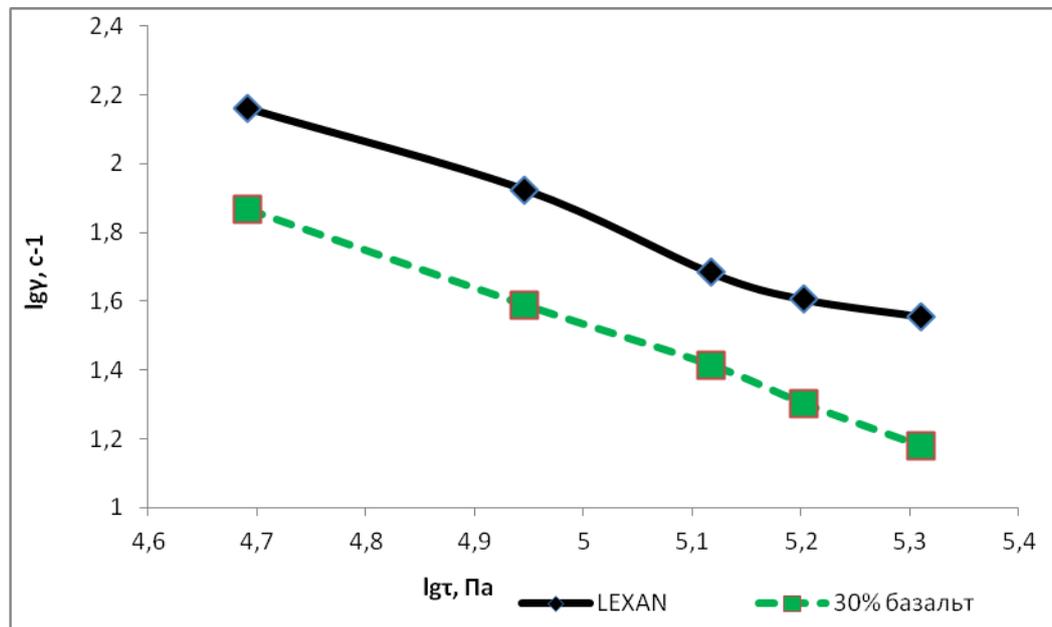


Рис.4.1.19. Кривые течения ПК и ПК + 30 мас.% Б/В при 280 °C

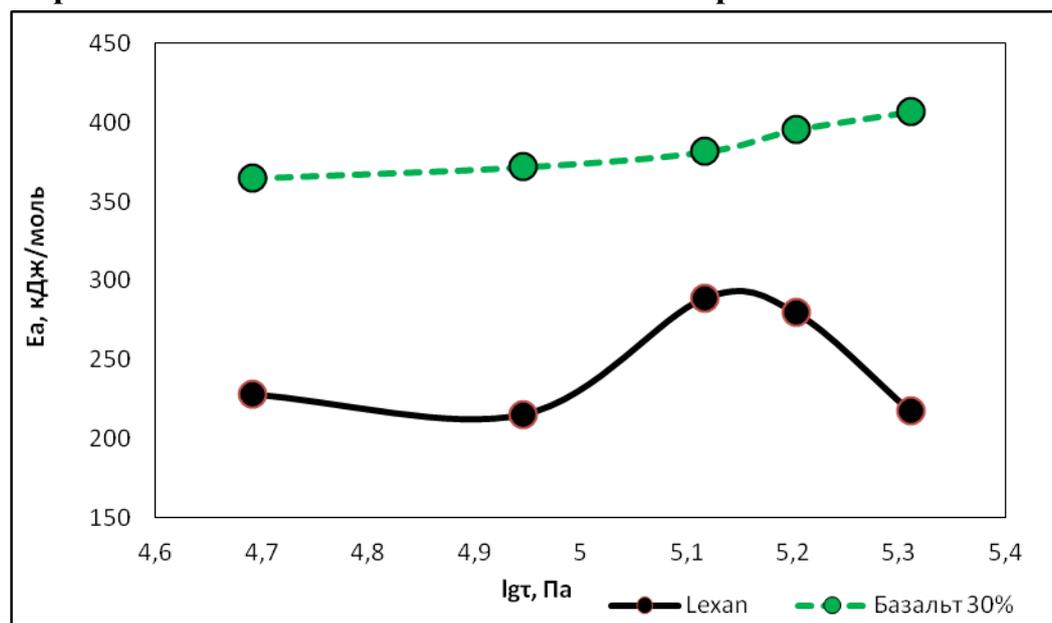


Рис.4.1.20. Энергия активации вязкого течения ПК + 30 мас.% Б/В

При исследовании реологических характеристик композита с содержанием б/в 30 мас.% было установлено, что кривая течения композиции ПК+30 мас.% б/в находится ниже кривой течения исходного ПК (рис. 4.1.19.), то есть для системы ПК-б/в характерны меньшие скорости сдвига во всем исследуемом диапазоне напряжений сдвига, что характерно для композитов с высоким содержанием волокнистого наполнителя. Эти данные хорошо коррелируют с результатами, полученными при исследовании энергии активации вязкого течения в диапазоне температур 250÷280 °С, представленными на рис.4.1.20. Анализ кривых течения показал, что происходит повышение энергии активации вязкого течения во всем интервале прилагаемых нагрузок.

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

Для оценки взаимного влияния модификаторов и наполнителей были изготовлены композиции ПК с различным содержанием добавок. При исследовании полученных композитов было установлено комплексное влияние выбранных добавок на ПК, в некоторых случаях наблюдается синергизм как положительный, так и отрицательный.

**Таблица 4.2.1. Комплексное влияние нанодобавок и модификаторов на свойства поликарбоната**

Композиция	А, кДж/м <sup>2</sup>		$\sigma_{и}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа		$\epsilon$ , %		У, %	ПТР, г/10 мин
	с надр	без надр		10 мм/мин	230 мм/мин	10 мм/мин	230 мм/мин		
ПК	12	103	78	53	61	30	17	0,78	25,5
ПК + 0,2 мас.% УНТ + 2 мас.% СЕБС	23	101	78	48	57	14	18	0,69	22
ПК + 0,4 мас.% УНТ+ 5 мас.% СЕБС	20	81	71	41	50	15	17	0,70	17
ПК + 5 мас.% АБС + 0,4 мас. % УНТ	8	98	87	52	61	13	16	0,72	24

В смеси, содержащей 0,2 мас.% УНТ и 2 мас.% СЕБС, можно заметить синергический эффект увеличения ударной вязкости для образцов без надреза, полученные значения оказываются на уровне исходного ПК, оно выше, чем в смеси с 0,2 мас.% УНТ и смеси с 2 мас.% СЕБС, закон аддитивности в данном случае не работает, данные представлены в таблице

4.2.1. Также можно заметить небольшой отрицательный синергизм для значений относительного удлинения.

В смеси, содержащей 5 мас.% АБС и 0,4 мас.% УНТ, значение ударной вязкости для образцов с надрезом уменьшается практически в два раза относительно исходного ПК. Прочность при изгибе немного возрастает, а прочность при разрыве наоборот несколько падает при содержании около 5 мас.% АБС относительно исходного ПК. Относительное удлинение при разрыве уменьшается при различных скоростях испытания почти в 2 раза. При этом в данной композиции возрастает технологическая усадка.

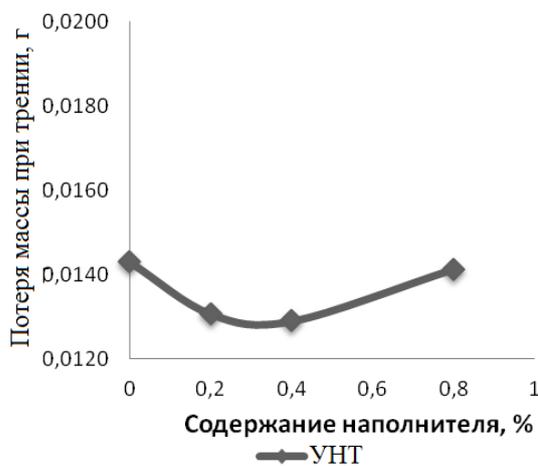


Рис. 4.2.1. Износостойкости образцов ПК с УНТ

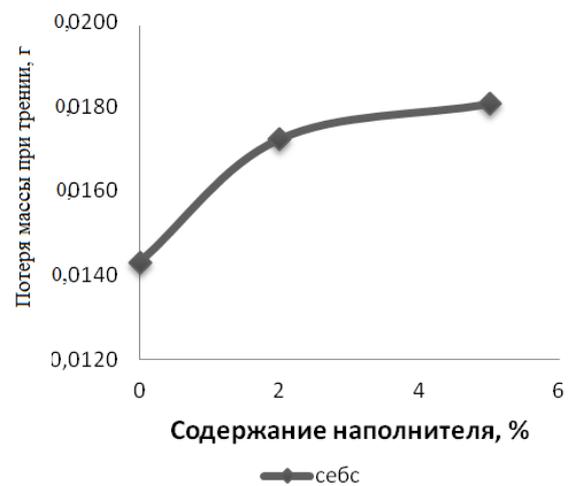


Рис. 4.2.3. Износостойкость образцов ПК с СЕБС

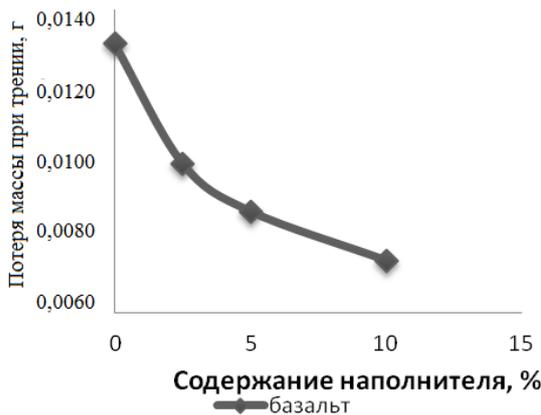


Рис. 4.2.2. Износостойкость образцов ПК с базальтовым волокном

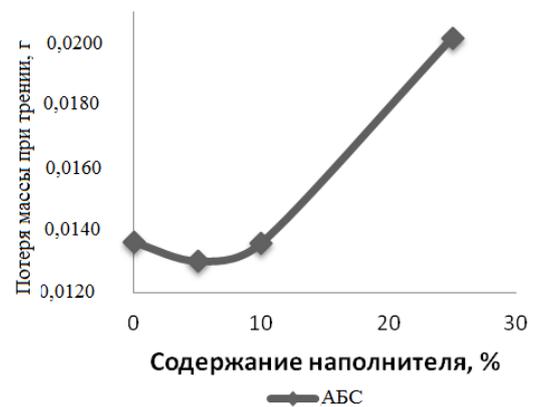
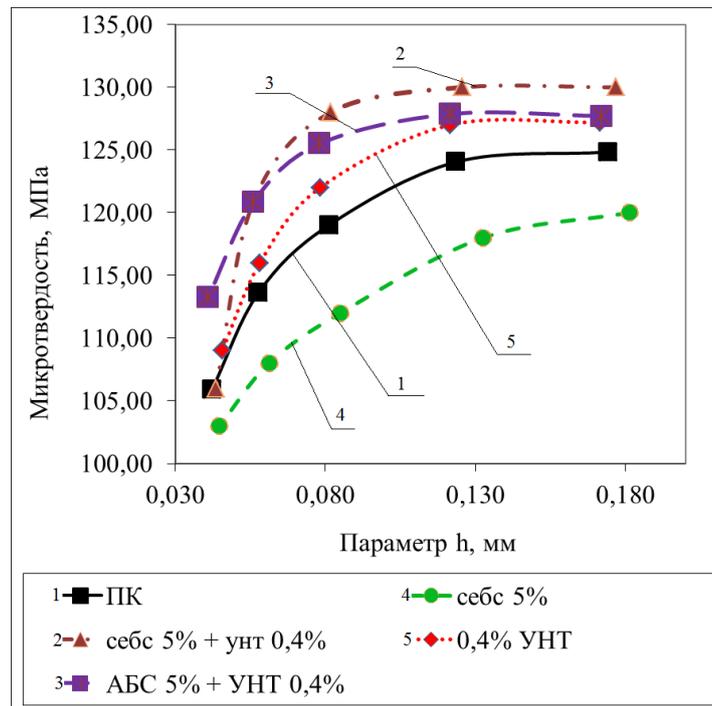


Рис. 4.2.4. Износостойкость образцов ПК с АБС-пластиком

Износостойкость изучали на композитах с оптимальной концентрацией добавок. Можно заметить, что добавление в ПК УНТ увеличивает износостойкость композиции. Однако в композиции ПК, содержащей 5 мас.% АБС и 0,4 мас.% УНТ, наблюдается обратная картина: добавление УНТ

уменьшает износостойкость, результаты представлены и на рисунках 4.2.1.-4.2.4.



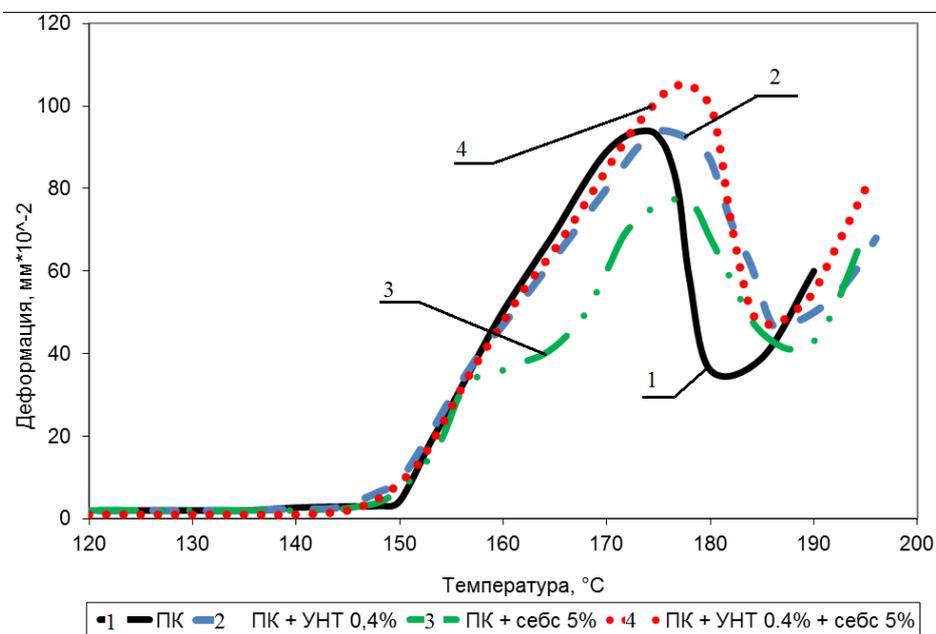
**Рис. 4.2.5. Микротвердость образцов ПК, модифицированных ТЭП, УНТ и АБС**

Изучение микротвердости композитов показало, что кривая для состава ПК+ 0,4 мас.% УНТ и 5 мас.% СЕБС находится выше кривой, характерной для исходного ПК, что подтверждает вывод о том, что наблюдается синергический эффект увеличения микротвердости при совместном введении УНТ и СЕБС. Полученные кривые практически линейны при высоких нагрузках, что означает хорошую однородность вне поверхностного слоя. Более низкие значения при малых нагрузках (в поверхностном слое), по всей вероятности, связаны с технологией получения образцов на литьевой машине, а также с шероховатостью формы, данные представлены на рисунке 4.2.5.

Кривая микротвердости для смеси ПК + АБС 5 мас.% и УНТ 0,4 мас.% практически совпадает с кривой для исходного поликарбоната, модифицированного 0,4 мас.% УНТ и 5 мас.% СЕБС, и находится рядом с кривой ПК + 0,4 мас.% УНТ. Это говорит о том, что введение АБС, также как и СЕБС, совместно с нанотрубками, улучшает их распределение в матрице

поликарбоната. При этом из характера кривой можно сделать вывод, что композит имеет высокую однородность материала в отличие от композиций ПК, содержащих УНТ, СЕБС и АБС в отдельности.

Анализ термомеханических кривых ( рис. 4.2.6.) показывает, что для исходного ПК, а также почти для всех композиций, отсутствует область высокоэластического состояния, характерная для аморфных полимеров. Но с увеличением концентрации ТЭП наблюдается температурный интервал перехода в высокоэластическое состояние. Это может быть связано с тем, что при термостатировании ПК во время проведения исследования, некоторая часть аморфной фазы переходит в кристаллическую.



**Рис. 4.2.6. Термомеханические кривые ПК, модифицированного УНТ и СЕБС**

На основании проведенных исследований было выявлено, что перспективной композицией на основе поликарбоната является состав, содержащий как волокнистый наполнитель, так и термоэластопласт. Введение волокна позволит увеличить прочностные характеристики материала, а также резко снизить усадку, а введение термоэластопласта позволит снизить внутренние напряжения, тем самым повысить трещиностойкость композиционного материала (ударная вязкость при введении ТЭП растет), а также повысить технологичность процесса его переработки.

Термоэластопласт вводился в состав наполненного поликарбоната в количестве 3 мас. % для улучшения процесса переработки, улучшения совместимости поликарбоната и базальтового волокна, а также для повышения физико-механических свойств, т.к. положительный эффект от введения термоэластопласта был показан ранее.

Сравнительный анализ результатов исследования комплексного влияния модификаторов показывает, что наилучшие результаты достигаются при введении в поликарбонат 30 мас.% базальтового волокна, 1 мас.% полых микросфер и 3 мас.% СЕБС.

**Таблица 4.2.2. Комплексное влияние термоэластопласта, базальтового волокна и полых микросфер на свойства поликарбоната**

Композиция	$A$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{и}$ , МПа	$\epsilon$ , %	$A_{-30}$ , кДж/м <sup>2</sup>	$U$ , %	$E_{и}$ , ГПа	$E_p$ , ГПа
ПК (РС-10)	70	30	80	172	65	0,7	2,3	2,2
ПК + 3мас.% СЕБС	45,6	26,79	73,5	186	49,6	0,75	1,8	2,1
ПК + 3 мас.% СЕБС+ 1 мас. % ПСМС	44,7	33,01	75	154	49,6	0,63	1,8	2,1
ПК + 3 мас.% СЕБС + 30 мас.% б/в	45	40	109,5	12	40	0,30	4,3	14,9
ПК + 3 мас.% СЕБС + 30 мас.% б/в +1мас.% ПСМС	55	34	113	13	50	0,35	4,2	16,0

Из результатов, приведенных в таблице 4.2.2., можно выделить увеличение модуля упругости при растяжении и изгибе практически в 7 и в 4 раза соответственно по сравнению с исходным поликарбонатом, достаточно низкую усадку полученных изделий, высокие прочностные характеристики. Также интересно отметить, что снижение ударной вязкости образцов без надреза при температуре -30 °С ( $A_{-30}$ ) происходит медленней, чем при комнатной температуре.

Сравнительный анализ исследования комплексного влияния модификаторов (табл.4.2.2.) 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.

### 4.3. Исследование влияния модификаторов на диэлектрические свойства поликарбоната

Целью данного этапа исследований являлось изучение диэлектрических свойств композиционных материалов на основе поликарбоната.

Ввиду того, что разрабатываемый материал может в дальнейшем использоваться в качестве деталей и корпусов медицинских приборов, изучение диэлектрических свойств 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.%, а также исследовалось влияние АБС-пластика на диэлектрические свойства ПК.

Измерения  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ ,  $\rho_v$  проводились в диапазоне температур от 20 до 155 °С. Значения  $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$  определяли в диапазоне частот  $10^2$ - $10^5$  Гц, за результат принимали средние арифметические величины 100 измерений.

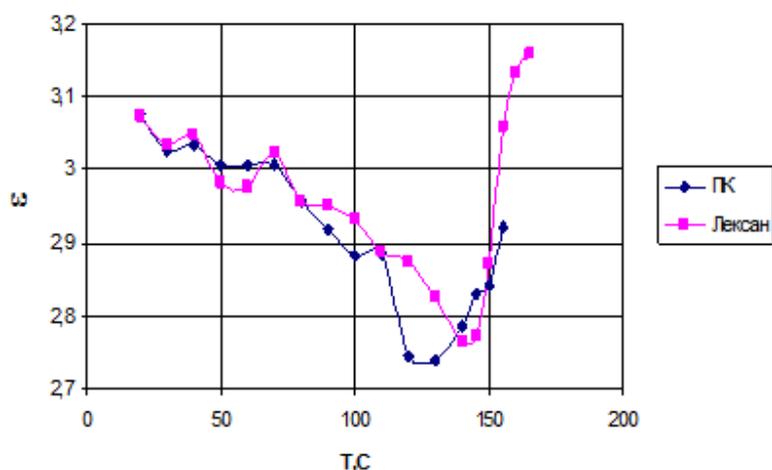


Рис.4.3.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости поликарбонатов CarboMix и Lexan

Решение этой задачи осуществлялось путем исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного сопротивления, на графиках представлены зависимости при 1 кГц.

На рис.4.3.1. показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) в поликарбонатах марок Carbomix(ПК) и Lexan. Видно, что разница в значениях  $\epsilon$  незначительна, значения  $\epsilon$  представлены в температурном диапазоне 20-150°C и лежат в пределах 2,74-3,08. Причем, снижение  $\epsilon$  с 3,05 до 2,74 при повышении температуры от 20 до 120°C, очевидно, обусловлено тепловым расширением полимера.

На рисунке 4.3.2. приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь поликарбонатов.

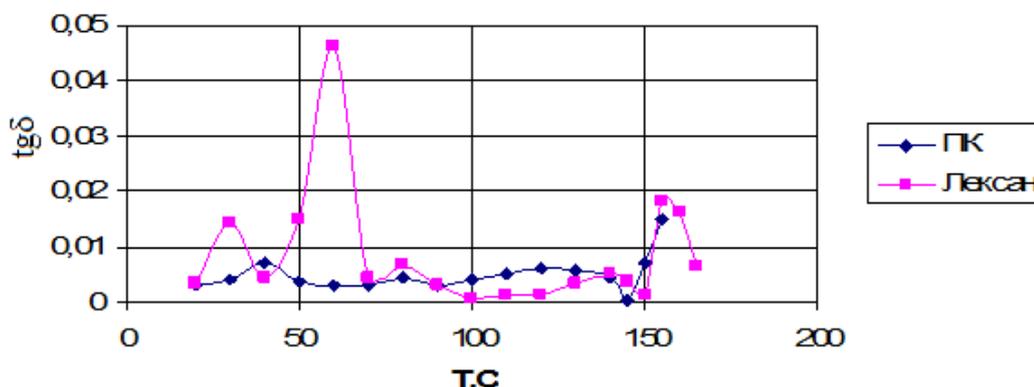


Рис. 4.3.2. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь поликарбонатов Carbomix и Lexan при 1 кГц

Производящийся промышленностью в настоящее время ПК содержит небольшие добавки, препятствующие разрастанию кластеров. Образование кластеров приводит к неоднородности структуры ПК. Участки макромолекулярных цепей, находящиеся на границах кластеров, имеют иное время релаксации, что приводит к мультиплетности релаксационного спектра.

В области температур от 20 до 145°C наблюдается несколько небольших максимумов  $\text{tg}\delta$ : при 30-40°C, 50°C, 120-140°C. Выше 150°C наблюдается большой максимум  $\text{tg}\delta$ , обусловленный дипольно-сегментальной подвижностью ( $\alpha$ -релаксацией) ПК. Максимумы  $\text{tg}\delta$  в ПК марки Lexan в области 20-50°C исчезают после предварительного прогрева образцов, поэтому их появление следует отнести за счет сорбированной влаги. Максимумы при 120-140°C обусловлены мультиплетностью  $\alpha$ -релаксации и обозначаются как  $\alpha'$  – релаксация.

Наблюдается существенное различие температур максимумов этого пика в ПК (120°C) и в Lexan (140°C). Максимумы  $\text{tg}\delta$  в области стеклования ( $\alpha$ -релаксация) для обоих видов поликарбонатов в общем идентичны. Таким образом, химический состав полимеров одинаков и разница в температурах  $\alpha'$ - релаксации, по-видимому, обусловлена различиями в надмолекулярной структуре.

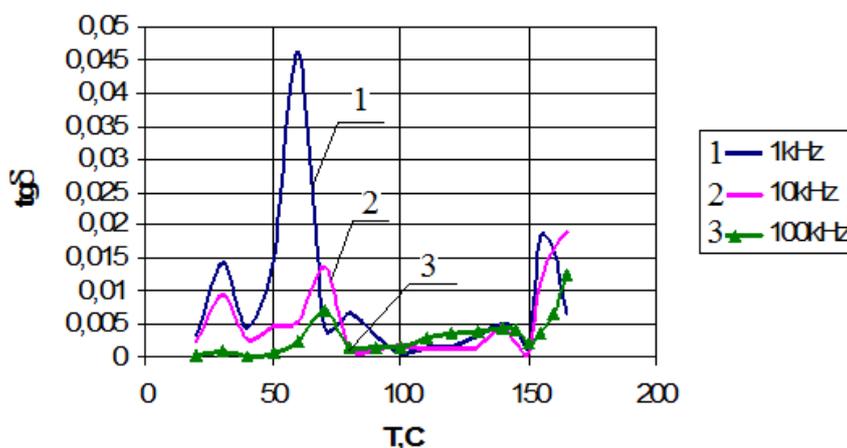


Рис. 4.3.3. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  поликарбоната, при частотах 1, 10 и 100 кГц.

На Рис. 4.3.3. приведены температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  для ПК в диапазоне частот. Максимум в области 50-60°C с повышением частоты измерений сдвигается в сторону более высоких температур, в то же время величина максимума снижается с ростом частоты. Такой вид зависимостей описывается моделью Максвелла для конденсатора с потерями проводимости  $\text{tg}\delta=1/(2\pi f\epsilon\epsilon_0)$  Согласно модели Максвелла значение  $\text{tg}\delta$  обратно пропорционально частоте измерений  $f$ .

Максимум  $\alpha'$  практически не меняет своего положения на температурной шкале величина максимума не меняется, но ширина максимума увеличивается с ростом частоты. Величина максимума в области 150-160°C  $\alpha$  почти не меняется при повышении частоты измерений, но температура максимума возрастет с повышением частоты.

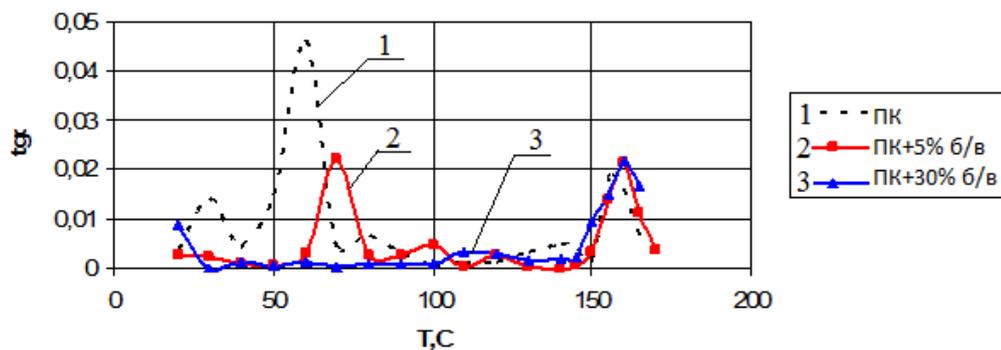
Введение в ПК 5 мас. % базальтового волокна практически не влияет на диэлектрическую проницаемость (рис.4.3.4.). В то же время температурная зависимость тангенса угла потерь существенно изменяется.

Максимум  $\text{tg}\delta$  в области 50-60°C сдвигается на 10°C в сторону более высоких температур, максимум  $\alpha'$  вырождается, а максимум  $\alpha$  при 150°C сдвинулся на 5°C в сторону более высоких температур.

Измерения  $\text{tg}\delta$  композиции ПК с 30 мас.% базальтового волокна, показывают, что максимумы при 30 и 55°C исчезают, максимум  $\alpha$  выродился, а максимум  $\alpha$  (стеклование) сдвигается в область 160°C по сравнению с исходным ПК.

Сопоставление всех трех зависимостей  $\text{tg}\delta$  от температуры показано на рис. 4.3.4., из которого видно, что введение базальтового волокна снижает величины максимумов  $\text{tg}\delta$  в области от 20 до 150 °C.

Таким образом, при введении базальтового волокна неоднородности структуры ПК сглаживаются, материал становится более однородным.



**Рис. 4.3.4.** Суммарные температурные зависимости угла диэлектрических потерь для композиционных материалов с содержанием базальтового волокна 5 и 30 мас.%

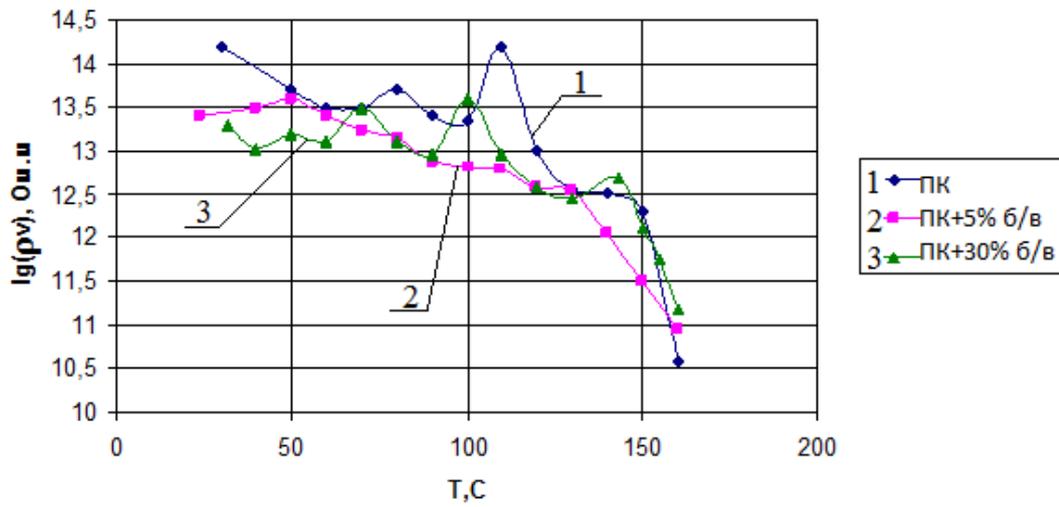
Результаты исследования электропроводности (приведены определяемые экспериментально значения удельных объемных сопротивлений  $\rho_v$ , обратных электропроводности) поликарбонатов и композиций на его основе приведены на рисунке 4.3.5.

Видно, что эти значения у ПК Lexan несколько выше, кроме того, наблюдаются максимумы при 70 и 110°C.

Согласно примененной методике образец нагревался со скоростью около 4 град/мин, поэтому в области температур ниже температуры стеклования при высоких значениях сопротивления кроме тока проводимости измерялись и токи поляризации, имеющие место на границах

раздела между областями с разной структурой. При температурах выше температуры стеклования измерялся только ток проводимости. Обращает на себя внимание отсутствие поляризационных токов в ПК отечественного производства в отличие от ПК Lexan, где они наблюдаются.

Введение базальтового волокна приводит к исчезновению максимумов, связанных с поляризационными явлениями. Наблюдается только максимум при 50°C, что, по-видимому, связано с испарением сорбированной влаги.



**Рис. 4.3.5.** Суммарная температурная зависимость логарифма удельного объемного сопротивления композиций поликарбоната

Введение 30 мас.% базальтового волокна приводит к появлению поляризационных максимумов, но меньших, чем в исходном ПК. Суммарная температурная зависимость логарифма удельного объемного сопротивления приведена на рис. 4.3.5.

Электроизоляционные свойства ПК и композиций ПК с базальтовым волокном приведены в таблице 4.3.1.

**Таблица 4.3.1.** Электроизоляционные свойства композитов с различным содержанием базальтового волокна

Полимер	ε при 1 МГц	ε при 1 МГц	tgδ при 1 МГц	tgδ при 1 МГц	ρ <sub>v</sub> , Ом*м	ρ <sub>v</sub> , Ом*м
Температура, °C	25	120	25	120	25	120
Carbomix	3,11	3,2	0,0082	0,1	7,94E+13	1,38E+12
Lexan	3,1	2,89	0,0042	0,0035	1,51E+14	1,00E+13
Lexan +5%Б/В	3,13	2,96	0,0177	0,0149	2,57E+13	3,72E+12
Lexan +30%Б/В	3,2	3,2	0,0042	0,1	1,95E+13	3,72E+12

Диэлектрическая проницаемость поликарбоната отечественного и зарубежного производства при комнатной температуре практически идентичны. При 120 °С значения  $\epsilon$  в ПК несколько выше (на 10%), чем у зарубежного аналога. При введении базальтового волокна в ПК значения  $\epsilon$  повышаются с увеличением содержания волокна, но это повышение незначительно – максимально на 7% при комнатной температуре и только на 5% при 120 °С. Увеличение содержания базальтового волокна в ПК приводит к усилению данного эффекта.

Тангенс угла диэлектрических потерь после введения 5 мас.% базальтового волокна повышается в 5 раз при 25°С и при 120°С. После введения 30 мас.% базальтового волокна при 25°С величина  $\operatorname{tg}\delta$  не меняется, а при 120°С увеличивается в 30 раз.

Удельное объемное сопротивление -  $\rho_v$  у ПК в 2 раза ниже зарубежного аналога при 25°С и в 8 раз при 120°С. Введение базальтового волокна снижает  $\rho_v$  в 6-8 раз при 25°С и в 3 раза при 120°С.

На рисунке 4.3.6. представлены температурные зависимости  $\operatorname{tg}\delta$  для образцов поликарбоната без добавок и содержащего 5 и 25 мас.% АБС-пластика. ПК без добавок обнаруживает максимумы при температурах 40, 80, 120 и 155°С. Максимум при 155°С связан со стеклованием:  $\alpha$  – переходом ПК из твердого застеклованного состояния в высокоэластичное, максимум при 120°С обусловлен тем же процессом, но предположительно связанным с подвижностью сегментов (отрезков макромолекулярных цепей) в разрыхленных участках материала. Этот переход обозначается обычно как  $\alpha'$  (предстеклование). Максимумы при 40-60 °С обычно связывают с десорбцией влаги при нагревании ПК.

Введение АБС-пластика приводит к вырождению максимумов в области 40-100°С. Максимум  $\alpha$  сдвигается в сторону более низких температур на 10-15°С при введении 25 мас.% АБС.

При введении 10 мас.% АБС в ПК на температурной зависимости видно неявное расщепление максимума  $\alpha$  – видно плечо при 145°C и максимум при 155°C. Таким образом, можно предположить, что первый максимум (плечо) соответствует  $\alpha$ -переходу в АБС и второй  $\alpha$ -переходу в ПК.

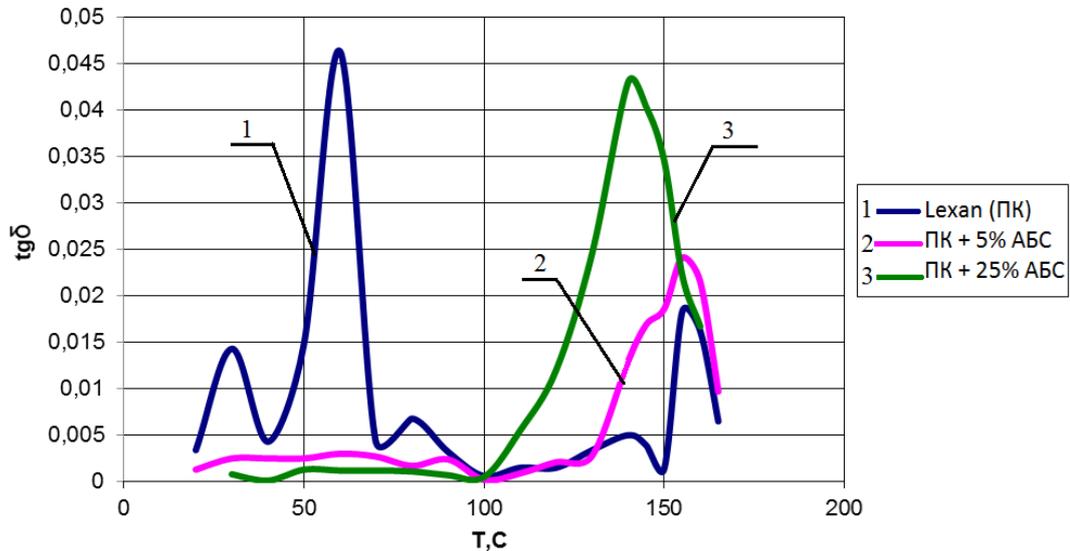
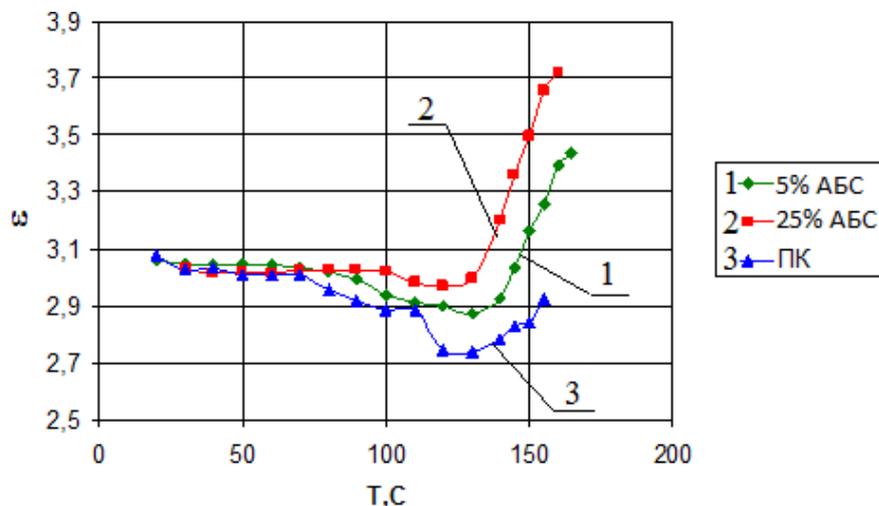


Рис. 4.3.6. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  смесей ПК-АБС

При большем содержании АБС (25 мас.%) никакого расщепления максимума уже не наблюдается. Виден только один максимум  $\alpha$ , что свидетельствует об однородности композиции, о совместимости компонентов ПК и АБС. В то же время положение максимума на температурной шкале изменяется:  $\alpha$ -максимум сдвигается в сторону более низких температур. Такой сдвиг свидетельствует о снижении температуры стеклования на 15 °C при введении 25 мас.% АБС.



**Рис. 4.3.7. Температурные зависимости  $\epsilon$  смесей ПК с АБС**

Результаты измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (рис. 4.3.7.) показывают, что с повышением температуры значения  $\epsilon$  снижаются из-за теплового расширения до 125°C, при более высоких температурах значения  $\epsilon$  растут, причем прирост  $\epsilon$  увеличивается с увеличением содержания АБС-пластика: с  $\Delta\epsilon=0,16$  у ПК до  $\Delta\epsilon =0,56$  и  $0,75$  для композиций с 10 и 25 мас.% АБС. Рост  $\Delta\epsilon$  свидетельствует о повышении полярности материала, о появлении диполей с большим дипольным моментом, которые содержатся в АБС-пластике, а именно в акрилонитрильных звеньях, содержащих высокополярную группу  $-C=N$  с дипольным моментом  $13,4 \cdot 10^{-30}$  Клм.

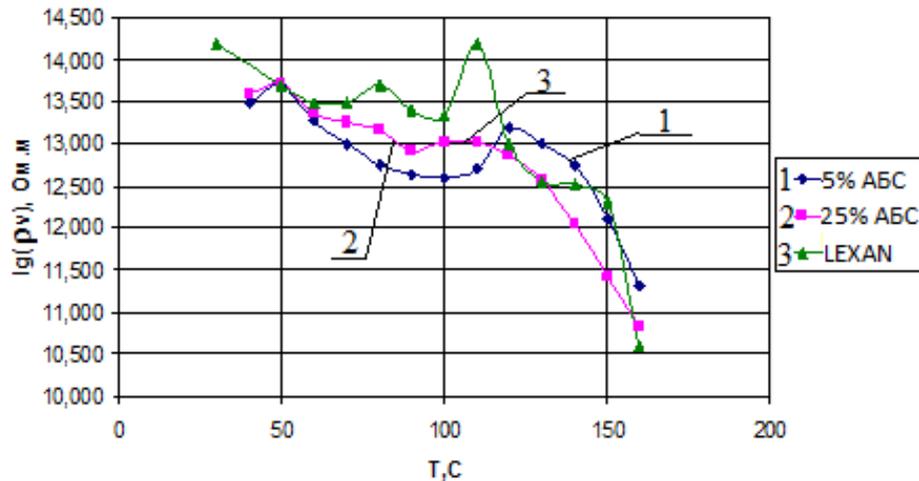
Исследование температурных зависимостей удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  показало, что значения  $\rho_v$  при комнатной температуре снижаются с  $10^{14}$  до  $3 \cdot 10^{13}$  Ом\*м после введения АБС. При нагревании до температуры стеклования температурная зависимость  $\rho_v$  для ПК проходит через максимум при 60 и 120°C, что вызвано поляризационными явлениями в области 110 - 120°C, при этом значения  $\rho_v$  монотонно снижаются до температуры стеклования, после достижения которой (150, 140 и 130°C для ПК композиций с 10 и 25% АБС соответственно) значения  $\rho_v$  снижаются быстрее, данные представлены на рисунке 4.3.8.

**Таблица 4.3.4. Электроизоляционные свойства композитов с различным содержанием АБС-пластика**

Полимер	$\epsilon$ при 1 МГц	$\epsilon$ при 1 МГц	$tg\delta$ при 1 МГц	$tg\delta$ при 1 МГц	$\rho_v$ , Ом*м	$\rho_v$ , Ом*м
Температура, °С	25	120	25	120	25	120
ПК	3,11	3,2	0,0082	0,1	7,94E+13	1,38E+12
Лексан	3,1	2,89	0,0042	0,0035	1,51E+14	1,02E+13
Лексан+5мас.% АБС	3,11	2,97	0,0177	0,0149	3,05E+13	1,52E+13
Лексан+25мас.% АБС	3,11	2,99	0,0146	0,0072	3,98E+13	7,59E+12

С повышением температуры в диапазоне от 20 до 120°C диэлектрическая проницаемость ПК практически не изменяется, наблюдается некоторое снижение  $\epsilon$  (на ~10%) из-за теплового расширения образцов.

Композиции поликарбоната с АБС-пластиком имеют практически те же значения  $\epsilon$ , что и ПК без добавок (табл. 4.3.4.).



**Рис. 4.3.8.** Температурные зависимости  $\lg(\rho_v)$  для ПК с АБС

Тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  при комнатной температуре повышается примерно в 2 раза после добавления АБС. Значения  $\text{tg}\delta$  при 120 °С также повышаются в 2-3 раза (рисунок 4.3.5 и таблица 4.3.4). Повышение значений  $\text{tg}\delta$  после введения АБС обусловлено большей полярностью АБС из-за наличия высокополярных групп  $-\text{C}=\text{N}$ .

Более низкие значения  $\text{tg}\delta$  при 120 °С для композиции ПК с 25 мас.% АБС по сравнению с композицией с 10 мас.% АБС обусловлено более однородной структурой композиции из-за чего дополнительные максимумы в области стеклования вырождаются и исчезают.

Электропроводность композиций повышается при введении АБС в пять раз при 20 °С и в 1,5 раза при 120 °С после введения 10 мас.% АБС и в 7 раз после введения 25 мас.% АБС.

#### 4.4. 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.

**Таблица 4.4.1. Данные по изучению острой токсичности**

ПК	Гемолитическая активность	Допустимое значение
	0,07	$\leq 2,00\%$

Изучение острой токсичности (табл. 4.4.1.) проводили в условиях внутрибрюшинного введения водных вытяжек 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 ПК не проявили гемолитического действия в опытах «инвитро» с изолированными эритроцитами кроликов.

По результатам проведённого 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.

Также на этом этапе определяли токсические вещества в разработанных композитах, а именно: бензапирена, формальдегида, ацетальдегида и фенола. Содержание данных веществ в изделиях медицинского назначения строго контролируется в соответствии с нормативной документацией. Испытания проводили на предприятии ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в городе Москве».

Бензапирен - химическое соединение, представитель семейства полициклических углеводородов, вещество первого класса опасности. Бензапирен является наиболее типичным химическим канцерогеном окружающей среды, он опасен для человека даже при малых концентрациях. Формальдегид - бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде, спиртах и полярных растворителях, токсичен. Ацетальдегид - бесцветная жидкость с резким запахом, хорошо растворяется в воде, спирте, эфире, токсичен. Фенол – токсин, вызывает нарушение функций нервной системы. Пыль, пары и раствор фенола раздражают слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, кожу, вызывая химические ожоги.

**Таблица 4.4.2. Перечень анализируемых образцов**

Номер	Состав образца
1	ПК+30 мас.% Базальт + 3 мас.% СЕБС + 1 мас.% ПСМС
2	ПК+3 мас.% СЕБС + 1 мас.% ПСМС
3	ПК+30 мас.% Базальт + 3 мас.% СЕБС
4	LEXAN+
5	0,2 мас.% УНТ + 2 мас.% СЕБС
6	0,2 мас.% УНТ
7	Carbomix+
8	5 мас.% Базальт
9	10 мас.% Базальт с замасливателем АГМ-9
10	10 мас.% Базальт + 2 мас.% СЕБС + 0,5 мас.% ПСМС
11	10 мас.% Базальт (аппретированный)
12	25 мас.% АБС (LG) + 20 мас.% Базальт (аппретированный)

Для краткости заполнения таблиц образцам, прошедшим данные испытания, присвоены соответствующие номера, данная таблица с расшифровкой состава представлена ниже, в таблице 4.4.2.

Определение данных веществ было осуществлено при помощи метода хромато-масс-спектрометрии. Метод основан на комбинации двух самостоятельных методов - хроматографии и масс-спектрометрии. С помощью первого осуществляют разделение смеси на компоненты, с помощью второго - идентификацию и определение строения вещества, количественный анализ.

Для анализа все образцы подвергались пробоподготовке – готовили водную вытяжку в соответствии с «Едиными санитарно-эпидемиологическими и гигиеническими требованиями»: Приготовление проводилось двумя способами при разных условиях экспозиции: температуре и времени экспозиции; параметром насыщенности являлась концентрация, равная  $1\text{г}/25\text{см}^3$ .

**Таблица 4.4.3. Водная вытяжка при  $24^\circ\text{C}$ , время экспозиции 20ч, насыщенность  $1\text{г}/25\text{см}^3$**

№	Масса изд., г	Объем воды, мл	Формальдегид, мг/дм <sup>3</sup>	Ацетальдегид, мг/дм <sup>3</sup>	Фенол, мг/дм <sup>3</sup>	Бензапирен, мг/дм <sup>3</sup>
ПДК			0,05	0,2	0,001	0,001
1	10,59	265	<0,001	<0,001	<0,0005	<0,00001
2	10,00	250	0,022	0,02	0,0022	-
3	10,77	270	<0,001	<0,001	<0,0005	-
4	10,60	265	0,021	0,021	<0,0005	<0,00001
5	8,50	213	0,023	0,03	<0,0005	-
6	11,37	285	<0,001	<0,001	<0,0005	<0,00001
7	10,00	250	0,022	0,022	<0,0005	-
8	11,55	290	0,022	0,021	<0,0005	-
9	10,00	250	0,021	0,022	<0,0005	-
10	11,06	277	0,022	0,025	<0,0005	-
11	10,00	250	0,022	0,027	<0,0005	-
12	10,58	265	<0,001	<0,001	<0,0005	-

В таблицах 4.4.3.-4.4.4. и на рисунках 4.4.1.-4.4.11. приведены данные, полученные путем хромато-масс-спектрометрии.

Наиболее интересные результаты показали образцы № 1, 4, 6 и 10 (табл. 12).

Бензапирен в анализируемых образцах (1, 4, 6) при разной температуре и времени экспозиции отсутствует.

**Таблица 4.4.4. Водная вытяжка при 120°C, время экспозиции 45 минут, насыщенность 1г/25см<sup>3</sup>**

№	Масса изд., г	Объем воды, мл	Формальдегид, мг/дм <sup>3</sup>	Ацетальдегид, мг/дм <sup>3</sup>	Фенол, мг/дм <sup>3</sup>	Бензапирен, мг/дм <sup>3</sup>
ПДК			0,05	0,2	0,001	0,001
1	10,59	265	0,002	0,0171	0,0024	<0,00001
2	10	250	0,025	0,02	0,0094	-
3	10,77	270	0,0046	0,011	0,0036	-
4	10,6	265	0,024	0,022	0,0036	<0,00001
5	8,50	213	0,027	0,032	0,0056	-
6	11,37	285	0,0023	0,0117	<0,00005	<0,00001
7	10	250	0,032	0,021	0,0086	-
8	11,55	290	0,024	0,023	0,0079	-
9	10	250	0,026	0,024	0,0013	-
10	11,06	277	0,03	0,03	<0,00005	-
11	10	250	0,026	0,024	0,0083	-
12	10,58	265	0,0044	0,012	0,0029	-

Альдегиды (формальдегид и ацетальдегид) во всех анализируемых образцах при разных условиях экспозиции либо не превышает допустимые нормы, либо ниже чувствительности прибора, что соответствует предельно допустимым концентрациям.

Фенол в анализируемых образцах при времени экспозиции 20 часов и при температуре 24°C ниже чувствительности прибора, что соответствует предельно допустимым концентрациям. При времени экспозиции 45 минут и температуре 120°C нормам ПДК соответствуют только два образца (6, 10). 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.

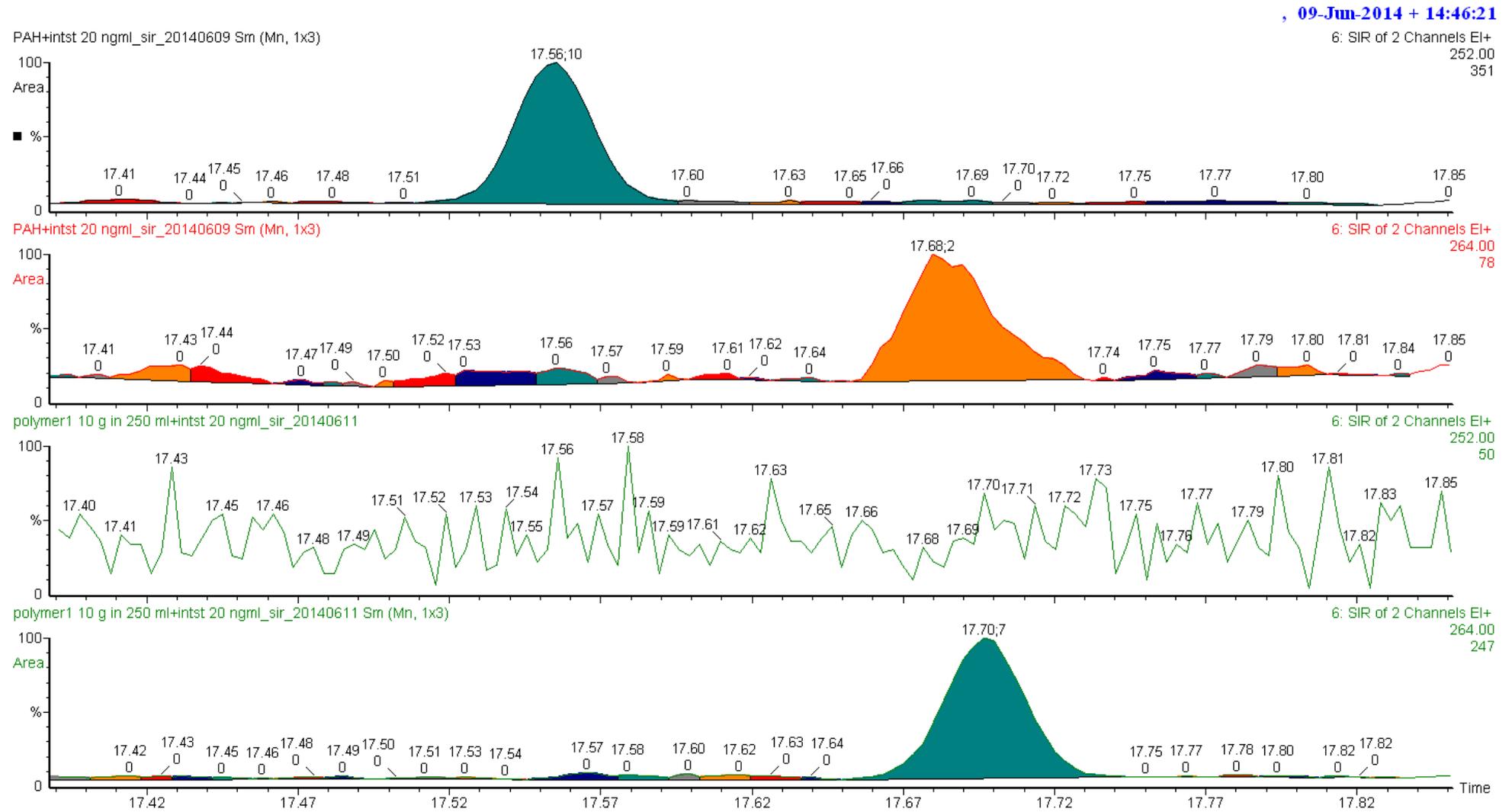


Рис. 4.4.1. Хроматограмма анализа бензапирена на хромато-масс-спектрометре образца № 1

, 11-Jun-2014 + 15:14:36

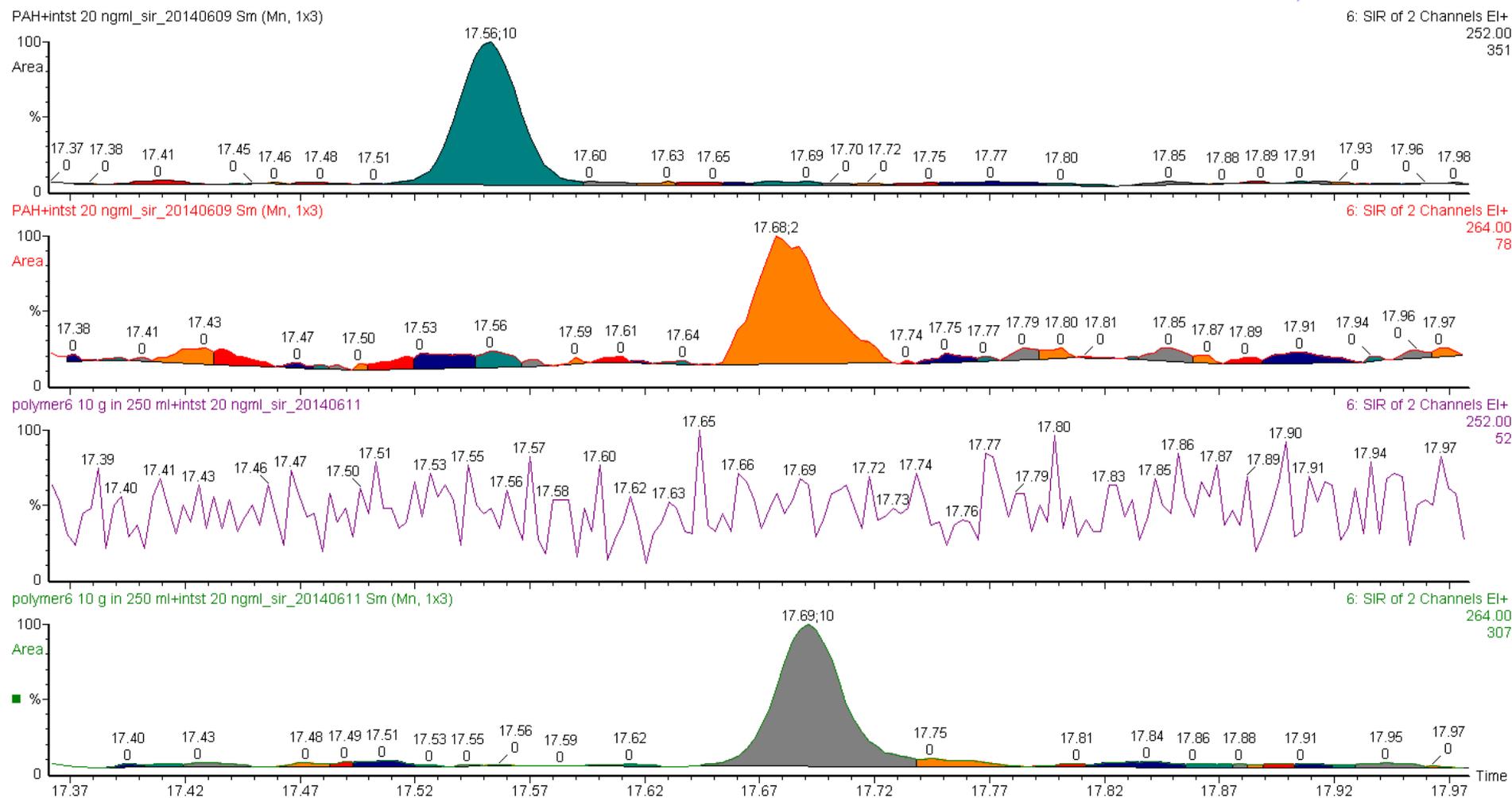


Рис. 4.4.1. Хроматограмма анализа бензапирена на хромато-масс-спектрометре образца № 6

, 11-Jun-2014 + 15:59:37

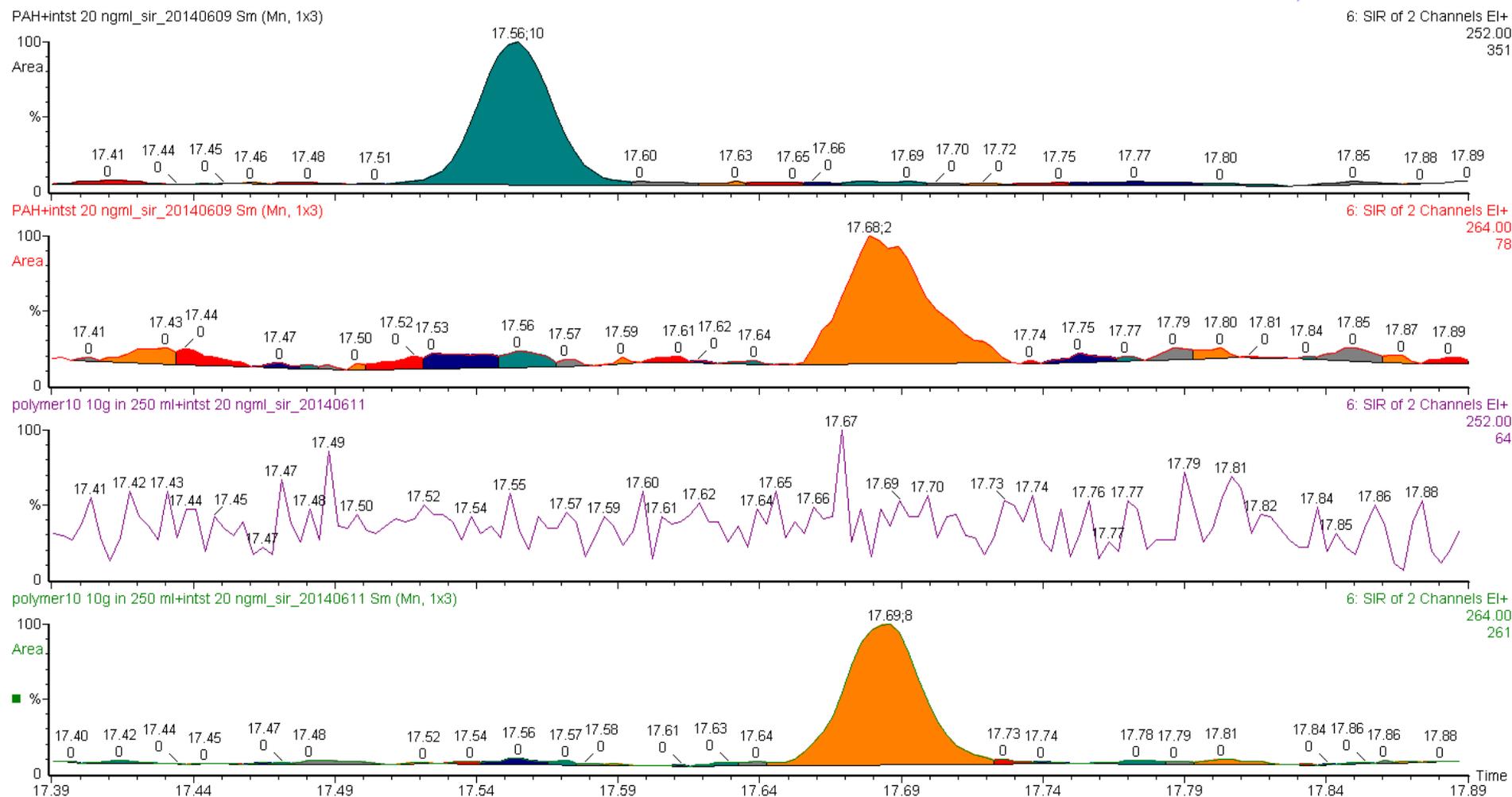


Рис. 4.4.3. Хроматограмма анализа бензапирена на хромато-масс-спектретре образца № 10

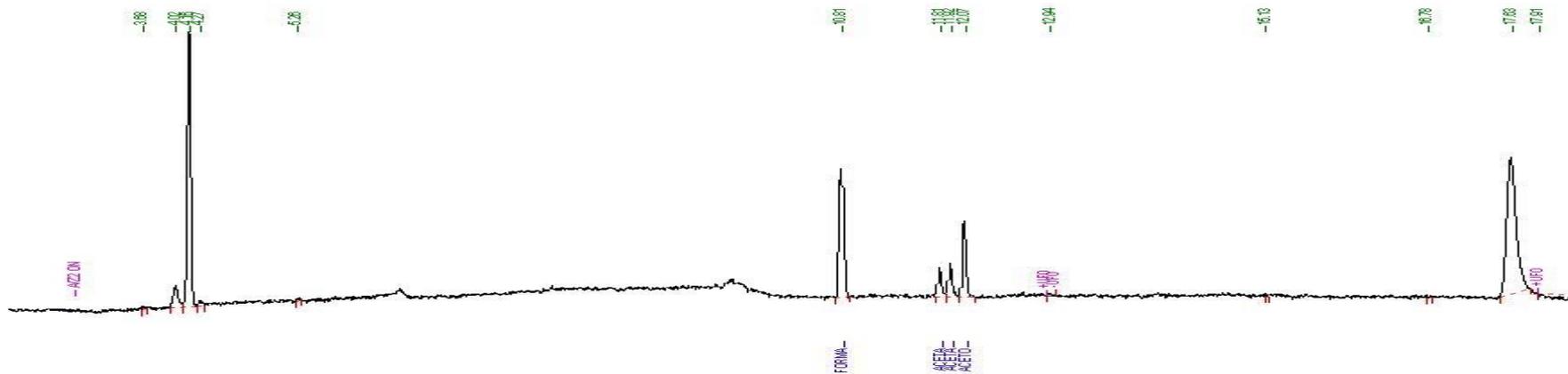


Рис. 4.4.4. Хроматограмма анализа альдегидов на хроматографе при T 24°C образца № 1

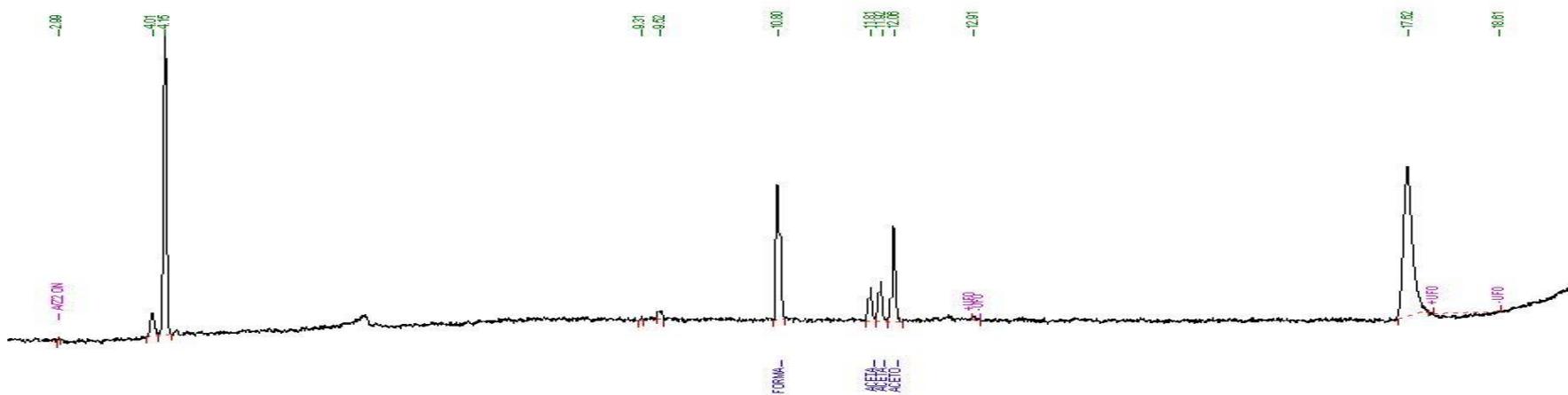


Рис. 4.4.5. Хроматограмма анализа альдегидов на хроматографе при T 24°C образца № 4

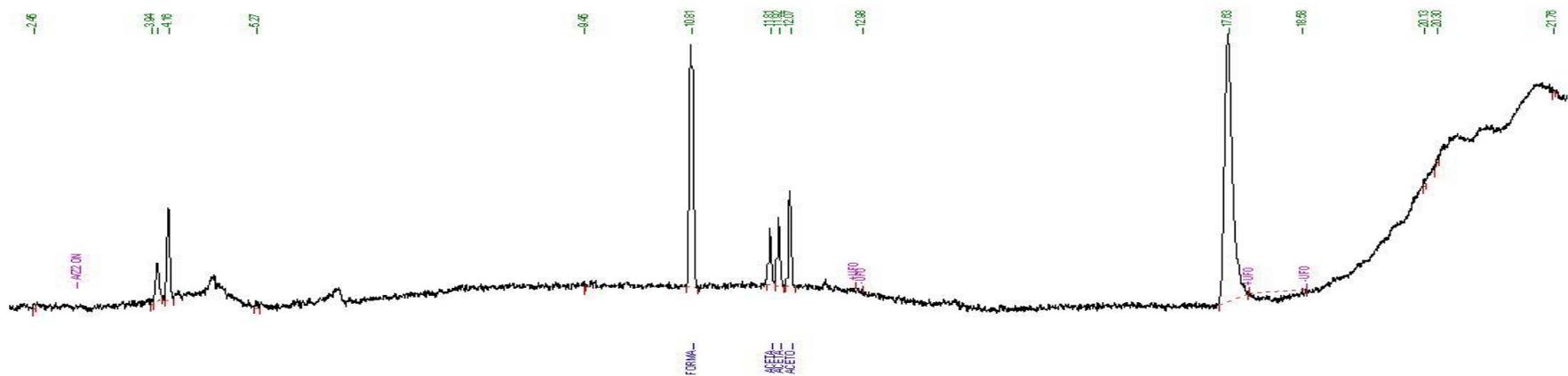


Рис. 4.4.6. Хроматограмма анализа альдегидов на хроматографе при T 24°C образца № 6

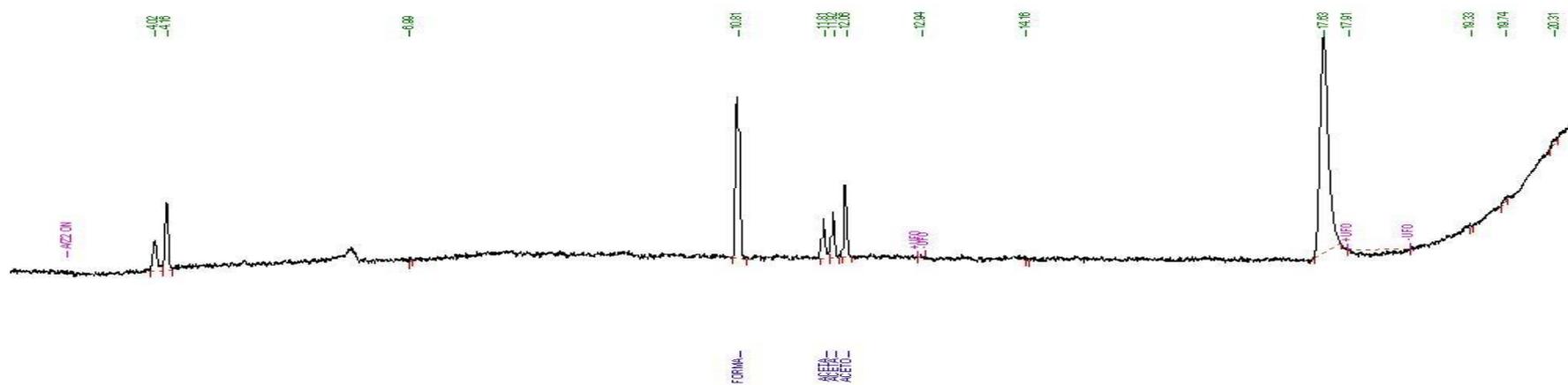


Рис. 4.4.7. Хроматограмма анализа альдегидов на хроматографе при T 24°C образца № 10

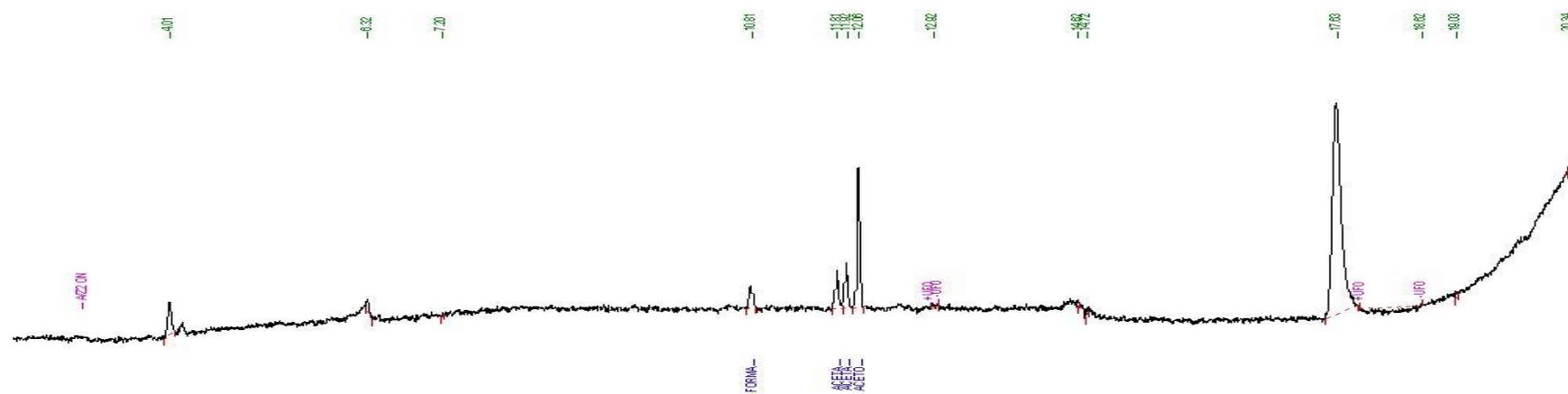


Рис. 4.4.8. Хроматограмма анализов альдегидов на хроматографе при  $T$  120°C образца № 1

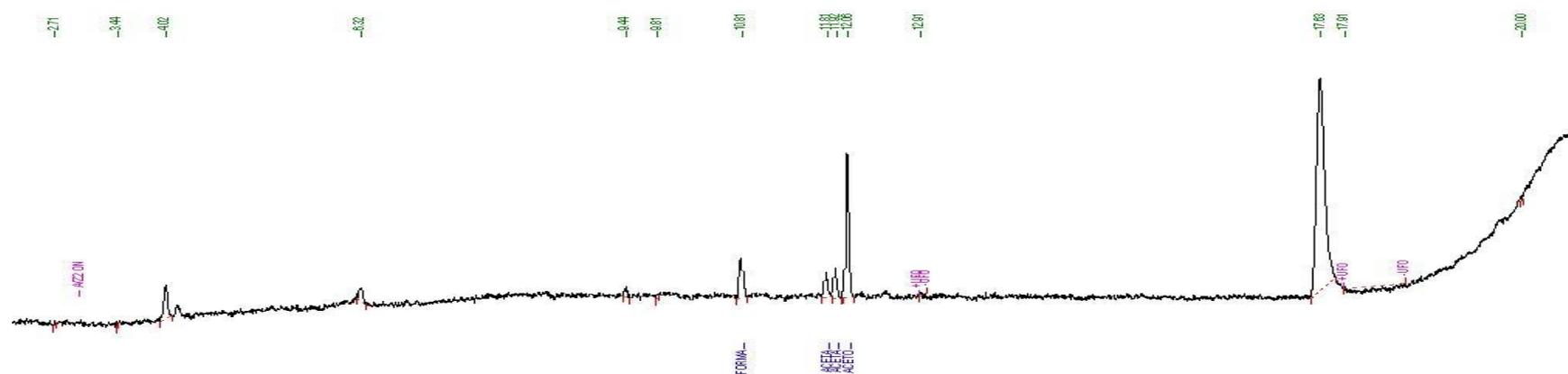


Рис. 4.4.9. Хроматограмма анализов альдегидов на хроматографе при  $T$  120°C образца № 4

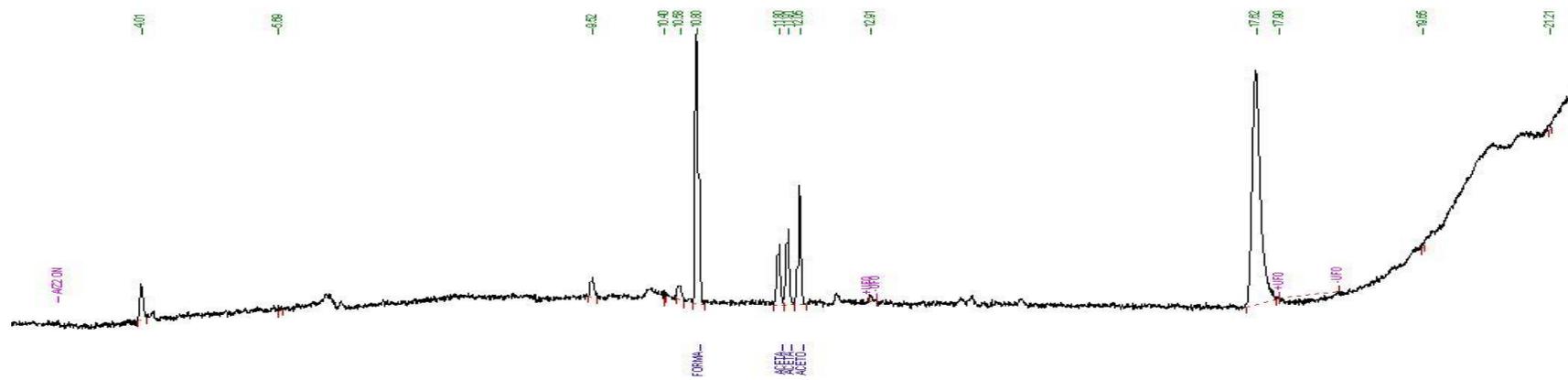


Рис. 4.4.10. Хроматограмма анализов альдегидов на хроматографе при  $T\ 120^{\circ}\text{C}$  образца № 6

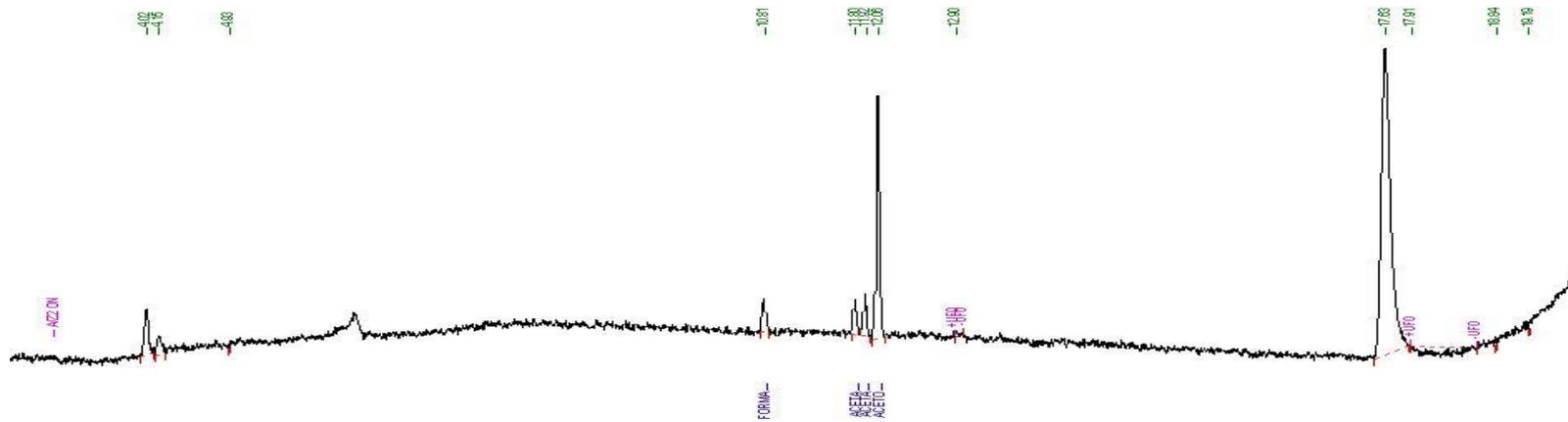


Рис. 4.4.11. Хроматограмма анализов альдегидов на хроматографе при  $T\ 120^{\circ}\text{C}$  образца № 10

#### 4.5. 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 °С). 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. % (ПК-ВПК).

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

Использовались стеклянные микросферы, которые подвергались предварительному прокаливанию в печи муфельного типа, эта стадия была необходима, так как микросферы гигроскопичны. После этого прокаленные

микросферы вводили в исходный поликарбонат в определенном массовом соотношении для приготовления суперконцентрата, который в дальнейшем вводился в композицию ПК-ВПК.

**Таблица 4.5.1. 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 + 20 мас.% ВПК	10,0	1,19	0,056
ПК-ВПК + 1 мас.% ПСМС	12,0	1,22	0,057
ПК-ВПК + 2 мас.% ПСМС	13,5	1,24	0,058
ПК-ВПК + 3 мас.% ПСМС	14,5	1,25	0,059

Полученные данные ПТР, производительности процесса переработки (Q) и линейной скорости экструдата (V) приведены в таблице 4.5.1. Так, введение 1 мас.% ПСМС приводит к увеличению V композиции ПК-ВПК, что согласуется с данными, полученными в главе 2.3. Увеличение содержания ПСМС приводит к незначительному росту V и 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.

**Таблица 4.5.2. Физико-механические свойства композиций исходного поликарбоната со вторичным**

Композиция	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{и}$ , МПа	$\epsilon$ , %	У, %
ПК	97	52	70	105	0,80
ПК-ВПК	90	50	65	50	0,83
ПК-ВПК + 0,25 мас.% ПСМС	95	55	73	41	0,80
ПК-ВПК + 0,5 мас.% ПСМС	97	53	74	38	0,77
ПК-ВПК + 1 мас.% ПСМС	100	52	76	32	0,70

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 4.5.2.

Как видно из данных таблицы 4.5.2., введение 1 мас.% ПСМС существенно 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.

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.

Увеличение ударной вязкости и прочности при изгибе по сравнению с композицией, содержащей 20мас.% 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 подвергались испытаниям на термоудар для создания дополнительных внутренних напряжений. Для этого они предварительно термостатировались при температуре  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов, затем резко нагревались до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , результаты исследования представлены в таблице 4.5.3.

**Таблица 4.5.3. Ударная вязкость композиций исходного поликарбоната со вторичным после термоудара**

Композиция	ПК	ПК-ВПК	ПК-ВПК + 0,25 мас.% ПСМС	ПК-ВПК + 0,5 мас.% ПСМС	ПК-ВПК + 1,0 мас.% ПСМС
$A, \text{кДж/м}^2$	10	9	9	11	11
$\sigma_p, \text{МПа}$	52	47	45	49	52
$\varepsilon, \%$	34	20	20	22	25

Косвенно можно утверждать, что введение сферических частиц ПСМС способствует увеличению трещиностойкости, так как удалось повысить  $\sigma_p$  и  $A$  до уровня исходного ПК.

## 5. 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 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 уменьшению энергии активации вязкого течения, что в свою очередь снижает 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 снизить внутренние напряжения в материале, а также 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.

## 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. 304 с.
3. Hohenberger W., Chapter 17 in Zweifel H., (Eds.) *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 2001.
4. *Plastics, Additives and Compounding*, 2006, Volume 8, Issue 1. P. 13-15, 21, 26-29.
5. 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, 2014. № 3-4. С. 3-6.
6. Запорников В.А., Осипчик В.С., Редькина А.А., Влияние модифицирующих добавок на технологичность и физико-механические свойства поликарбоната // Химия и химическая технология, 2014. Т. 57. № 4. С . 65-67.
7. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. Пер. с англ. О.В. Смирновой, С.Б. Ерофеевой, под ред. Г.С. Колесникова, М.: Химия, 1967. 226 с.
8. Рынок поликарбоната стабильно растет. — Режим доступа: <http://carboglass.ru/news/744/> (дата обращения: 14.04.13).
9. Кац Г.С., Милевски. Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия. 1981. 736 с.
10. *Plastics in Medical Devices: Properties, Requirements and Applications* Vinny R. Sastri, USA 2010, pp. 1-9, 23-53, 78, 83-87, 91, 95, 99, 103-105, 125-137, 146, 147, 150-162, 171, 176-188.

11. Светлана Романова. Медицинские изделия: состояние производства, прогнозы, перспективы // О рынке лекарств и медицинской технике, Ремедиум, 2009. С. 50-56.
12. Информационный отчет «Поликарбонатные материалы в России, в период 2005 -2006 г.», РХТУ им. Д.И. Менделеева. С. 93.
13. Диагностика базальтовых волокон и адсорбентов, И. Н. Бекман, Вестник Московского Университета. Сер.2 Химия. 2003. Т. 44. №5. С. 1-9.
14. Пенкина Н.А. Катионообменные композиционные материалы на основе базальтовых волокон и нитей : автореф. дис...канд. техн. наук: Саратов, 2010. 136 с.
15. Лущейкин 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 // Материалы Международной научно-технической конференции. – INTERMATIC, 2014. Ч. 3. С.94-98
16. Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Апексимов Н.В., Зубков С.Б. Структурообразование в полимерных композиционных материалах с полыми стеклянными микросферами// Пластические массы, 2012. № 11. С. 6-10.
17. Будов В.В. Полые стеклянные микросферы. Применение, свойства, технология// Стекло и керамика. 1994. № 7-8. С. 7-11.
18. О. В. Егорова, Ю. А. Кадыкова, С. Е. Артеменко. Полиэтиленовые композиции, наполненные дисперсным базальтом // Пластические массы, 2012. № 9. С. 38-39.
19. Термоэластопласты/ Под ред. В.В. Моисеева. – М. Химия, 1985. 184 с.
20. High heat polycarbonates Gary F. Smith, James Mahood, Matt Pixton, Adam S. Zerda and Mark A. Sanner GE Plastics 1 Lexan Lane Mt. Vernon, IN 47620; ANTEC 2007 / 1154

21. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс. Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2006. 396 с.
22. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. М.:Химия, 1975. 288 с.
23. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. Электрические свойства полимеров, 3е изд., Ленинград, Химия, 1986. 224 с.
24. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров, М.: Физматлит, 2008. 373 с.
25. Полимерная композиция для медицинских хирургических инструментов : заявка, Рос. Федерация : МПК<sup>51</sup> А 61 L 31/04 В 82 В 1/00 / В.А. Запорников, В.С. Осипчик, Д.Б. Захаров, М.М. Миронов ; заявитель и патентообладатель Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. - № 2012156200 ; заявл. 25.12.2012 ; опубл. 27.06.2014.
26. Study on Radiation Sterilization-Resistant Polysulfones Fabricated Free from Bisphenol A Hideharu Shintani, Trends Biomater. Artif. Organs, Vol 18 (1). PP. 36-40 (2004).
27. Randy Pell; Surgical Instruments: Converting from Metal to Plastic, Medical device & Diagnostic Industry, 2006. P. 1-4.
28. Хараев А.М, Бажева Р.Ч., Чайка А.А., Барокова Е.Б. Химическая модификация поликарбоната // Пластические массы, 2006. № 9. С. 25-30.
29. Douglas G. Powell, Medical Applications of Polycarbonate, Medical Plastics and Biomaterials Magazine, Published: September 1, 1998.
30. Polycarbonate for Medical and Laboratory Applications - Makrolon by Bayer Materialscience Bayer Materialscience, August 23, 2011.
31. Заявка на патент Япония № 2001-72851. Polycarbonate resin composition resistant to ionizing radiation and polycarbonate resin composition for member of medical treatment appliance, Hatanaka Kunio, Imanaka Yoshihiko, Kida Toshio, 1999. С. 1.
32. Патент США US20070293600 A1. Masaki Tamura. Polycarbonate resin composition and medical appliances comprising thereof, 2007. С. 10.

33. Патент США US7081213 B2. Stabilizer mixtures for the protection of polymer substrates. Clariant Finance (BVI) Ltd, Krohnke Christoph, Webster Joseph R., Gronmaier Ernst, Avar Lajos.; Заявл. 14.05.2002; Опубл. 25.07.2006. С. 34.
34. Патент США US6894112 B1. Thermally stable polyester molding materials. Weber Martin, Heckmann Walter.; Заявл. 10.11.2000; Опубл. 17.05.2005. С. 18.
35. Патент ЕПР EP1312637 A2. Ultraviolet radiation absorbents for thermoplastic polymers and methods of producing same Osaki Tatsuhiko, Ichihashi Tetsuo. Takemoto Yushi K. K., Teijin Dupont; Films Japan Ltd.; Заявл. 20.11.2002; Опубл. 21.05.2003.
36. Патент США US5990208 A. Stabilization of polycarbonate/abs blends with mixtures of hindered amines and uv absorbers. Andrews S.M.; Заявл. 15.12.1997; Опубл. 23.11.1999. С. 18.
37. Патент США US5164434 A. Thermal stabilizers. Liwak S.M., Memon N.A.; Заявл. 30.11.1990; Опубл. 17.11.1992. С. 16.
38. Quan Ying, Yang Ming-shan, Yan Qing . Studies on flame retardant PC/ABS multiple-clement alloy, Polymer Science, 2001, № 2(19), PP. 183-187
39. Патент США US6605659 B2. Flame retardant polycarbonate resin/ABS copolymer blends. Kirk J.B., Robert R.G., Emil M.G., Заявл. 20.12.2000; Опубл. 12.08.2003; С. 16.
40. Патент США US6166133 A. PC/ABS blends possessing high melt flow having controlled levels of fries branching species. Catsman Peter.; Заявл. 12.02.1999; Опубл. 26.12.2000 США, С. 16.
41. Патент Германии WO2000000544 A1. Flammwidrige polycarbonat-abs-formmassen. Eckel Thomas, Wittman, Zobel Michael, Wittmann Dieter; Заявл. 12.06.1999; Опубл. 06.01.2000.
42. Polymer blends: the PC–PBT case Jose' M. R. C. A. Santosa and James T. Guthrie; Journal of Materials Chemistry, 2006.16. С. 237-245.

43. Ageing of PC/PBT blend: Mechanical properties and recycling possibility Elisabete Maria Saraiva Sanchez; *Polymer Testing* 26 (2007). PP. 378–387.
44. Патент ВБ 2391868 (А). Polyethylene terephthalate/polycarbonate mixture as replacement for polyformaldehyde polymers. Wu Jin-Long.; Заявл. 13.08.2002; Опубл. 18.02.2004.
45. Запорников В.А., Осипчик В.С. Технология получения базальтопластика на основе поликарбоната // *Пластические массы*, 2014. № 5-6. С. 45-47.
46. 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.
47. Функциональные наполнители для пластмасс. Под. ред. В.Н. Кулезнева – СПб. НОТ, 2010. 462 с.
48. Marino Xanthos, *Functional Fillers for Plastics*, Wiley-VCH 2005, p. 432
49. Наполнители для полимерных композиционных материалов// *Справочное пособие: пер. с англ.* М.: Химия , 1981. 116 с.
50. Georg Wурyрch. *Handbook of fillers*, Chemtec Publish, Canada, 2000, P. 774.
51. Патент США US5346767 А. Abrasion resistant highly filled poly-ester compositions Tilley M.G., Gallucci R.R.; Заявл. 22.12.1992; Опубл. 13.09.1994. С. 24.
52. Кадыкова Ю.А., Физико-химические закономерности создания полимерматричных композитов функционального назначения на основе базальтовых дисперсно-волокнистых наполнителей, углеродных и стеклянных волокон: автореф. дис... д-ра техн. наук.-Саратов, 2013.42 с.
53. Пономарев М.В. Структура и свойства многослойного композита на основе пенополиуретана и базальтопластика: дис... канд. техн. наук .- Саратов, 2013. 123 С.

54. Дондоков А.Ц., , Теплоизоляционный материал волокнистой структуры из базальта, полученный с применением плазменнодуговой обработки: дис... канд. техн. наук.-Улан-Удэ, 2007. 116 С.
55. Обобщенные параметры структуры, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов со стеклянными шариками / И.Д. Симонов-Емельянов [и др.] // Пластические массы, 2012. № 5. С. 52-57.
56. Золкина И.Ю. Абразивостойкие оптически прозрачные полимерные материалы и изделия на основе поликарбоната: автореф. дис...канд. техн. наук.-Москва, 2013. 25 С.
57. Elsevier Science B.V., Amsterdam. Solid glass beads offer major benefits for polyamide compounds, *Plastics, Additives and Compounding*, Vol. 4, Issue 6, June 2002. P. 32–33.
58. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебн.пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др. Под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
59. 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.
60. Марукян А.М., Применение поликарбонатных покрытий для восстановления изношенных деталей узлов трения скольжения машин и оборудования природообустройства: дис... канд. техн. наук,-М. 2003. 167 С.
61. Синтез и исследование полимерных нанокомпозитов. Успенская М.В., Игнатьева Ю.А., Соловьёв В.С., Попов В.А. Касанов К.Н., Евсеев Р.А. Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых, Санкт-Петербург, НИУ ИТМО, 2012, Выпуск 2. Труды молодых ученых. С. 249-250.
62. Применение бентонитов для создания нанокомпозиционных материалов медицинского назначения. Успенская М.В., Игнатьева Ю.А., Соловьёв В.С.,

Попов В.А. Касанов К.Н., Евсеев Р.А. Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых, Санкт-Петербург, НИУ ИТМО, 2012, Выпуск 2. Труды молодых ученых. С. 385.

63. Алоев В.З. Закономерности формирования структуры и свойств одноосно ориентированных полимерных материалов: дис... д-ра хим. наук. Нальчик, Кабардино-балкарская гос. сельхоз. академия. 2004. 383 с.

64. Sabu Thomas, G. E. Zaikov, Polymer nanocomposites research advances, nova science published, 2008. P. 397.

65. C. Leer, O.S.Carneiro, J.A.Covas, J.M.Maia, F.W.J. van Hattum, C.A.Bernardo, L.P. Biro, Z.E. Horvath and I. Kiricsi. Dispersion of Carbon Nanotubes in Polycarbonate and Its Effect on the Composite Properties, Materials Science Forum Vols. 514-516 (2006). PP. 1125-1130.

66. Anita Oliver, Justin Bult, Quang V Le, Abdallah L Mbaruku and Justin Schwartz. Mechanical properties of non-functionalized multiwall nanotube reinforced polycarbonate at 77 K// Nanotechnology, 2008.19. P.1-8.

67. Sandip Maiti, B.B. Khatua, Properties of Polycarbonate (PC)/Multi-Wall Carbon Nanotube (MWCNT); Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 11, № 10, October 2011 . PP. 8613-8620(8).

68. Влияние рецептурных параметров на время синтеза полимерных нанокомпозитов. Игнатьева Ю. А., Касанов К. Н., Успенская М.В., Евсеев Р.А. Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых, Санкт-Петербург, НИУ ИТМО, 2014, Выпуск 2. Труды молодых ученых. С. 189.

69. Назаренко Г.И. Рана. Повязка. Большой. / Г.И. Назаренко, И.Ю. Сугурова, С.П. Глянцев. – М.: Медицина, 2002. 472 с.

70. Горюнов, С.В. Гнойная хирургия: Атлас. / С.В. Горюнов, Д.В. Ромашов, И.А. Бутивщенко. – М.: БИНОМ, 2004. 558 с.

71. Канюков В.Н., Стрекаловская А.Д. Килькинов В.И., Базарова Н.В. Материалы для современной медицины: учебное пособие, Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. 113с.

72. Марычев С.Н., Калинин Б.А. Полимеры в медицине. Учебн. пособие / Владимирский государственный университет; Владимир, 2001. 68 с.
73. Полимеры медицинского назначения, под ред. Сэноо Манабу. Пер. с японск. М., 1981. 320 с.
74. Fourt L., Schwartz A.M., Quasius A., Bowman R.L. Полимеры в медицине. Пер. с англ. под ред. Н.А. Платэ. М.: Мир, 1969. 109 с.
75. Лавров Н.А., Крыжановская Т.С. Применение полимеров в медицине //Пластические массы, 1995. №2. С. 44 – 47.
76. Патент РФ 2429792 С1. Наконечник для вакуумной аспирации полости матки. Салов И.А., Тарасенко Ю.Н., Маршалов Д.В. Заявл. 21.04.2010; Оpubл. 27.09.2011. С. 10.
77. Патент РФ 2428213 С 2. Одноразовый инжектор с постоянно заряженным пружинным накопителем энергии. Хоффманн Ханс-Райнер. Заявл. 10.08.2009; Оpubл. 10.09.2011. С. 18.
78. Патент РФ 2288638 С2. Одноразовая тестовая пробирка с устройством доставки пробы. Криц Дарио. Заявл. 27.09.2003; Оpubл. 10.12.2006. С. 12.
79. Патент РФ 2550659 С2. Телескопическая канюля с блокировкой. Гринблатт Э.Э., Тровато К.А., Попович А., Стэнтон Д. Заявл. 12.10.2009; Оpubл. 10.05.2015. С. 22.
80. Патент РФ 2010142932 А. Имплант позвоночника. Вюрфель Коринна. Заявл. 25.04.2009; Оpubл. 10.06.2012. С. 3.
81. Патент РФ 2147827 С1. Одноразовый медицинский расширитель для органов и тканей. Каспаров Э.В., Прахин Е.И., Елистратов Ю.П. Заявл. 22.07.1999; Оpubл. 27.04.2000.
82. Патент РФ 2358766 С1. Шприц одноразовый. Большаков М.М., Стрельченко М.С. Заявл. 17.12.2007; Оpubл. 20.06.2009. С. 5.
83. Патент РФ 94045990 С1. Полимерный материал, чувствительный к УФ-излучению. Калиновская И.В., Карасев В.Е., Мирочкин А.Г. Заявл. 04.08.1995; Оpubл. 10.08.1997.

84. Федотов С.С. Медицинские инструменты: Методические указания к лабораторной работе. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. 21 с.
85. Патент Китай CN103146168 A. Modified polycarbonate medical material and preparation method thereof. Wang Liang. Заявл. 28.02.2013; Оpubл. 12.06.2013.
86. Japanese Patent Application Laid-Open (КОКАИ) No. 8-225732
87. Japanese Patent Application Laid-Open (КОКАИ) No. 9-25404
88. Japanese Patent Application Laid-Open (КОКАИ) No. 8-238309
89. Japanese Patent Application Laid-Open (КОКАИ) No. 2002-60616
90. Патент США US4965303 A. Polycarbonate composition. Kazuo Kishimoto. Заявл. 03.08.1989; Оpubл. 23.10.1990. С. 4.
91. Патент США US20100168270 A1. Biocompatible polycarbonate and radiopaque polymer compositions and methods of manufacturing medical devices with same. Xiaoping Guo, David P. Johnson, Richard E. Stehr. Заявл. 31.12.2008; Оpubл. 01.07.2010. С. 8.
92. G.E. Zaikov, Polymers in medicine, Nova Science Publishers, 1998. P. 199.
93. К. Харрисон, А. Хиллел, П. Шах, М. Д. Дженкинс, Н.Л. Клячко, О.И. Киселева, Полимеры в биологии и медицине, Научный мир, 2011. С. 255
94. F. Ruosi, Advanced polymers in medicine, springer, 2014. P. 537.
95. R. Kronenthal, Polymers in medicine and surgery, springer science & business media, 2013. P. 336.
96. Каменев Е.И., Мясников Г.Д., Платонов М.П. Применение пластических масс. Справочник. Л.: Химия, 1985. 448 С.
97. Jeremy Robinson, Pierre M. Saint Louis, Anoop Padmaraju. Polymer in Medicine, 2001. 23 p.
98. Peppas, N., Langer, R. New challenges in biomaterials, Science, march 1994, Vol. 263 № 5154. PP. 1715-1720.

99. Di Vita G. Impact of heavy polypropylene mesh and composite light polypropylene and polyglactin on the inflammatory response // *Surgical innovation*, 2010. 17. PP. 229-235.
100. Полимеры медицинского назначения / А. Кадзухико [и др.]; под ред. С. Манабу. – М.: Медицина, 1981. 248 с.
101. Плата Н.А., Валуев Л.И., Чупров В.В., Бурдыгина И.Ф. Полимеры, модифицированные биологически активными веществами - новый класс гемосовместимых материалов для контакта с кровью// *Вопр. мед. химии*, 1985. 4. 43-47.
102. Липатова Т.Э., Пхакадзе Г.А. Применение полимеров в эндопротезировании. Киев: Наукова Думка, 1983. 158 с.
103. Хрол, Ю. Н. Полимерные композиционные материалы медицинского назначения / Ю. Н. Хрол, Н. И. Заяц // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология органических веществ и биотехнология*, 2010. Вып. XVIII. С. 75–79.
104. Америк В.В., Радзинский С.А., Золкина И.Ю. и др. Поликарбонат – анализ рынка и перспективы развития// *Пластические массы*, 2013. № 11. С. 10-13.
105. 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. ПРИЛОЖЕНИЕ**

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и  
инновационной деятельности  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, проф.  
Панфилов В.И.



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор  
ООО «Гамма-Пласт»  
Щибизов В.Н.



АКТ

О выпуске опытно-промышленной партии материала на основе  
наполненного поликарбоната с комплексной добавкой

Настоящий акт составлен в том, что на предприятии ООО «Гамма-Пласт», в производственных условиях выпущена партия материала на основе поликарбоната с комплексной добавкой термоэластопласта и полых стеклянных микросфер, наполненного базальтовым волокном, по рецептуре разработанной и предлагаемой в диссертационной работе аспиранта кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева Запорникова В.А. Модифицированный поликарбонат получается совмещением при экструзии поликарбоната, 1 мас. % полых стеклянных микросфер и 3 мас. % термоэластопласта.

Технические характеристики установки:

1. Количество шнеков – 2;
2. Диаметр шнека, мм – 36;
3. Отношение L/D – 40;
4. Производительность по ПС, кг/ч – 90;
5. Глубина нарезки, мм – 7;
6. Шаг нарезки, мм – 25;
7. Скорость вращения шнека, об/мин – 50.

Была проведена оценка свойств образцов из полученного материала. Наполненный материал на основе модифицированного поликарбоната имеет лучшие физико-механические характеристики, чем исходный поликарбонат и поликарбонат наполненный стекловолокном. Свойства полученного материала представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение свойств полученного материала на предприятии  
ООО «Гамма-Пласт» с выпускаемым материалом ПК-ЛСВ-30

Показатель	ПК-ЛСВ-30 (ТУ 2253-317-09201208-93)	Разработанный ПК
Наполнитель	Стекловолоконное волокно	Базальтовое волокно
Степень наполнения, мас. %	30	30
Показатель текучести расплава, г/10 мин	4÷8	14
Ударная вязкость по Шарпи, без надреза, кДж/м <sup>2</sup>	35	55
Модуль упругости при растяжении, ГПа	-	16
Предел текучести при растяжении, МПа	100	105
Усадка	0,25÷0,40	0,35

Таким образом, применение модифицированного базальтонаполненного поликарбоната даст возможность получать изделия функционального назначения с улучшенными физико-механическими показателями.

Разработанный материал рекомендуется использовать для производства антивандальных изделий, корпусов приборов и бамперов автомобилей.

Исполнители:

от ООО «Гамма-Пласт»

главный технолог Басова О.В.

от РХТУ им. Д.И. Менделеева

аспирант Запорников В.А.

заведующий кафедрой Осипчик В.С.




«УТВЕРЖДАЮ»  
 Проректор по научной и  
 инновационной деятельности  
 РХТУ им. Д.И. Менделеева, проф.  
 Панфилов В.И.



« УТВЕРЖДАЮ»  
 Главный врач ФБУЗ «Центр  
 гигиены и эпидемиологии в городе  
 Москве»

Иваненко А.В.



АКТ

об испытании композиционных материалов на основе  
 модифицированных наполненных поликарбонатов

Настоящий акт составлен о том, что в ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в городе Москве» проведены лабораторные исследования материалов на основе модифицированного поликарбоната с добавками термоэластопласта, полых стеклянных микросфер и базальтовых волокон, а также материалов на основе модифицированного поликарбоната с добавками углеродных нанотрубок, рецептура которых разработана на кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева (зав. кафедрой, проф. Осипчик В.С., аспирант Запорников В.А.).

Разработанные материалы из модифицированного поликарбоната, а также исходный поликарбонат отличались тем, что 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, при времени экспозиции 45 минут и температуре 120 °С также соответствуют нормам ПДК.

Проведенные токсикологические исследования показывают, что образцы не превышают критериев токсичности. Разработанные композиции поликарбоната с модификаторами термоэластопласта, полых стеклянных микросфер и базальтовым волокном, а также поликарбонат с углеродными нанотрубками могут быть использованы для получения медицинских изделий.

Исполнители:

от ФБУЗ «ЦГиЭ в городе Москве»

инженер сан.-гиг. лаборатории отделения ФХМИ Тазина А.А.

от РХТУ им. Д.И. Менделеева

аспирант

заведующий кафедрой

Запорников В.А.

Осипчик В.С.