

Инновации на российском рынке полимеров



IX Московский международный химический саммит и VI Российский конгресс переработчиков пластмасс

В работе полимерной секции IX Московского международного химического саммита и VI Российского конгресса переработчиков пластмасс принимали участие ведущие российские специалисты в области создания и переработки полимерных материалов. В рамках секции были рассмотрены полимерные материалы и сырье для их получения, а также новые разработки в области оборудования для переработки пластмасс.

Нанокompозиты на основе ПА-6

Нанокompозиты полимер/органогилина в настоящее время являются объектом интенсивных исследований. Причина — возможность существенного улучшения свойств материала по сравнению с исходным матричным полимером при малых (до 10 масс. %) содержаниях органогилины.

Мировой рынок полимерных композитов на основе наносиликатов стабильно растет: спрос на данные материалы

увеличивается на 18–25 % в год. За последнее десятилетие структура потребления таких материалов претерпела существенные изменения: практически в 2 раза возросло потребление нанокompозитов в автомобилестроении. Возросли и объемы производства наносиликатов при одновременном снижении их стоимости.

Профессор Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова **Светлана Хаширова** представила нанокompозитные полимеры с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе полиамида-6. В Кабардино-Балкарском университете были разработаны технологии получения модифицированной органогилины и нанокompозитов на основе различных полимеров: ПЭ, ПП, поликарбоната, ПЭТФ, ПВХ, ПБТ, а теперь и ПА-6. Рецепт композита полностью состоит из отечественного сырья, включая органо-модифицированный наносиликат. Введение 3 масс. % органо-модифицированной глины месторождения КБР в полиамид-6 приводит к примерно такому же повышению модуля упругости, как

введение 10 масс. % углеродного волокна или 20 масс. % стекловолкна.

Нанокompозитные ПВХ-компаунды

О разработке новых нанокompозитных ПВХ-компаундов повышенной огнестойкости сообщил профессор Кабардино-Балкарского университета им. Х. М. Бербекова **Тимур Борукаев**.

Сегодня доля ПВХ в российской кабельной промышленности составляет более 60 %. Объем потребления ПВХ-пластиката достиг 175 тыс. т/год. Для достижения высоких значений кислородного индекса — КИ (30–35 %) в ПВХ-пластикаты необходимо дополнительно вводить антипирены (гидроксиды алюминия и магния, полифосфат аммония, оксид сурьмы, борат цинка и др.), которые, действуя по различным механизмам, демонстрируют синергетический эффект. Но повышенное содержание данных добавок приводит к снижению физико-механических характеристик материала.

Разработанные в КБГУ им. Х. М. Бербекова ПВХ-пластикаты за счет введения органо-модифицированной глины имеют более высокие показатели физико-механических свойств и более широкий температурный диапазон эксплуатации. Введение 4–6 % органо-модифицированной глины позволяет снизить количество основных антипиренов, используемых при получении ПВХ-пластикатов на 15–20 %.

Полимерные добавки

Владимир Персиц, начальник отдела полимерных добавок ООО «Пента-91», презентовал продукцию своей компании — полимерные добавки на основе кремнийорганических соединений различного назначения:

- модифицирующие поверхность и процессинговые,
- улучшающие физико-механические и диэлектрические свойства,
- изменяющие вязкостные и прочностные характеристики,
- повышающие термостойкость,
- разделяющие составы.

Рис. 1. Отраслевая структура мирового потребления полимерных нанокompозитов



Рис. 2. Мировой рынок наносиликатов



Рис. 3. Мировой рынок композитов на основе наносиликатов



Таблица 1. Свойства ПА-6 и нанокompозита ПА-6

Образец	Модуль упругости при растяжении, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Прочность на разрыв, МПа	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²	Водопоглощение, масс. %	Время затухания, с
ПА-6	1500	1400	62	98	1,5	28
Нанокompозит на основе ПА-6	2610	3680	87,2	132	0,6	6

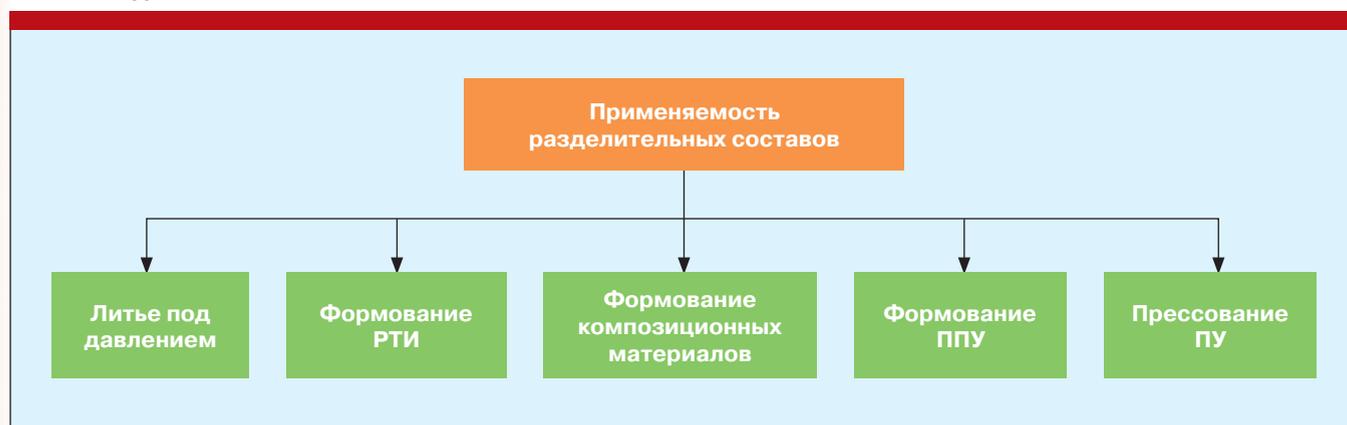
Таблица 2. Конкретные преимущества нанокompозитного полиамида-6

Свойства	Предлагаемая продукция		Зарубежный аналог			Уровень предлагаемой продукции
	Текущие характеристики					
	ПА-6	Нанокompозитный ПА-6	Honeywell Polymer	LANXESS	Toyota	
Модуль упругости при растяжении, ГПа	1,5	2,6	1,86	1,85	1,87	На уровне
Прочность на разрыв МПа	62	87,2	87,0	86,8	90,0	На уровне
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²	98	132	126	123	128	Превышает
Водопоглощение, масс. %	1,5	0,6	0,6	0,55	0,51	На уровне

Таблица 3. Свойства ПВХ-пластиков

Наименование показателя	Известные марки				Разработанные марки		
	НГП40-32	НГП30-32	ППО30-35	ППИ30-30	НППИ	НППО	НППВ
ρ_v при 20 °С, Ом см,	3 10 ¹¹	3 10 ¹¹	5 10 ¹¹	5 10 ¹³	5 10 ¹³	7,6 10 ¹²	–
σ_p , МПа, не менее	14	14	11	15	16	16	–
ε_p , %, не менее	280	250	250	250	270	270	–
T_{xp} , °С, не выше	–40	–20	–30	–30	–30	–30	–
ρ , г/см ³ , не более	1,50	1,50	1,61	1,52	1,48	1,47	1,48
Твердость при 20 °С, МПа (кгс/см ²), не более	1,0–2,0	1,3–2,0			1,2–2,0	–	–
Сохранение уд. при разрыве после выдержки при (100±2) °С в течение 7 суток, % не менее:	85	85	80	80	(стар. при 120±2) 85	(стар. при 120±2) 85	–
Термостабильность при 200 °С, мин, не менее	100	100	–	–	150	150	150
Водопоглощение, %, не более	0,25	0,25	0,40	0,25	0,25	0,25	0,25
Горючесть по КИ, % не менее	32	32	35	30	35	35	35
Максимальная плотность дыма при горении, Дм, не более	–	–	200	280	150	150	100
Опред. количества HCl, мг/г, не более	–	–	140	150	125	125	100

Рис. 4. Разделительные составы



Так, модификатор Пента®-1006 применяется для создания высоконаполненных композиций на основе полиолефинов. Содержание наполнителя (мела, гидроксида алюминия, древесной муки и др.) возможно увеличить до 80 % при использовании добавки. Введение модификатора придает композиции дополнительную эластичность, а в сочетании с гидроксидом алюминия (магния) приводит к синергетическому эффекту при создании трудногорючих композиций. Кроме того, использование модификатора позволяет предотвращать прилипание массы к экструзионной фильере.

Модификатор непластифицированного ПВХ — Пента®-1006 МХ — представляет собой средневязкую жидкость на кремнийорганической основе. Модификатор в жестких ПВХ композициях заменяет парафин, полиэтиленовый воск, стеариновую и гидростеариновую кислоты. Применение модификатора позволяет обеспечить равномерное течение расплава в сложных профилях, увеличить время между чистками оснастки и содержание мела, снизить температуру переработки на 5–10 °С, улучшить качество поверхности, перерабатывать отходы ПВХ без снижения производительности оборудования.

Модифицирующая добавка серии Пента®-1005 (марка 3) предназначена для улучшения процессов литья и экструзии термопластов, а также для улучшения качества поверхности готовых изделий из этих пластика. Внешний вид добавки — гранулы, добавляется она при изготовлении изделий из термопластов. Добавка содержит высокомолекулярный силосан, который в количестве 0,2–2,0 % улучшает процессы экструзии и литья. Модификатор Пента®-1005 может использоваться для наполненных термопластов.

Пенталин-декор — силиконовое масло, представляющее собой кремнийорганическую жидкость, предназначенную для придания экструдированным поверхностям из полиолефинов блеска.

Компатибилизатор (совместитель) Пенталин 800 применяют для создания прочной химической связи между органическим полимером и неорганическим субстратом. Серия совместителей представляет собой порошковые или гранулированные концентраты (masterbatch) силанов, содержащие от 20 до 70 % активного вещества. В отличие от жидких силанов, с порошковыми и гранулированными силанами (DRY Silane) переработчикам полимеров обычно удобнее работать: хранить, дозировать и т. д.

Компаунды Пенталин-31/Пенталин-51 изготовлены на основе винилтриалкоксисилана, который в присутствии органического пероксида и катализатора поликонденсации создает шитую структуру ПЭ. Применение таких компаундов



Емкостное оборудование из стеклопластика ООО «БиоПласт» МТ Helyx

возможно в производстве труб, термостойких изделий и термостойкой пленки.

ООО «Пента-91» выпускает также отверждаемые и неотверждаемые разделительные составы, которые находят применение в различных методах переработки полимеров.

Емкостное оборудование из стеклопластика

Стеклопластик — композитный материал, в состав которого входят стекловолокно и связующий синтетический полимер. Благодаря этим компонентам стеклопластик приобретает улучшенные технологические и эксплуатационные свойства: высокую прочность, низкую плотность, хорошие диэлектрические показатели, высокую атмосферо-, водо- и химстойкость.

Преимущества емкостей из стеклопластика перед аппаратами из других материалов:

- отсутствие сварных швов, являющихся наиболее уязвимыми местами;
- целостность внутренней поверхности сборных конструкций (тип — монолит);
- повышенная вибрационная стойкость по сравнению с различными металлами, сплавами за счет армировано-слоистой структуры;
- при температурных перепадах коэффициент структурного расширения/сужения в два-три раза меньше, чем у металлов, специальных сталей и сплавов;
- нейтральность к факторам окружающей среды.

Химически стойкое стеклопластиковое оборудование ООО «БиоПласт» МТ Helyx представила маркетолог-аналитик

компании **Любовь Большакова**. Компания МТ Helyx проектирует, производит и занимается монтажом оборудования из стеклопластика для очистных сооружений, канализационных насосных станций, систем газоочистки, трубопроводов для жидкостей и газов.

ООО «БиоПласт» располагает новейшими производственными линиями на базе оборудования производства США, Японии, Франции и Германии. В компании для контроля качества имеется производственно-испытательная лаборатория и инженерно-конструкторский отдел. Индивидуальные технологические разработки позволяют изготавливать изделия различной сложности и формы в отличие от изделий из металлов и сплавов, производство которых ограничено жесткими рамками стандартов. Около 20 российских компаний уже стали клиентами «БиоПласта».

ПВХ-пластики

Виктор Николаев, генеральный директор «НикПВХ», рассказал о перспективах развития производства кабельных ПВХ-пластиков. По мнению В. Николаева, ПВХ-пластики типа ПП обеспечивают кабельным изделиям самую высокую степень нераспространения горения по категории МЭК 332-3(AF/AFR). Композиции на основе безгалогенных полиолефинов из-за высокой теплоты сгорания можно рекомендовать для кабелей категории МЭК 332-1, для одиночных кабелей и МЭК 332-3(C/V).

Утверждение о большей токсичности ПВХ-пластиков из-за выделения хлористого водорода и малой токсичности безгалогенных полиолефинов докладчик считает несостоятельным. В условиях горения количество выделяемого дыма

Рис. 5. Установка синтеза полимолочной кислоты



1 стадия — конденсация и олигомеризация молочной кислоты



2 стадия — получение лактида-сырца



3 стадия — очистка лактида-сырца



4 стадия — синтез L-полилактида

из пластиков типа ПП больше, чем из композиций типа ПО-БГ, однако в условиях тления (беспламенного горения) из композиций ПО-БГ выделяется дыма больше, чем из композиций типа ПП.

Что касается выхода из строя компьютерной техники при пожаре из-за коррозионного действия хлористого водорода, то каких-либо убедительных данных не существует. Однако легко подсчитать огромный экономический ущерб при переходе от пластиков типа ПП к безгалогенным композициям из-за дороговизны последних.

Многокомпонентное литье

Технологиям и оборудованию для многокомпонентного литья пластмасс был посвящен доклад **Владимира Дувидзона**, главного конструктора ООО «ИФ АБ Универсал».

Технологии многокомпонентного литья (Multi-Component) имеют целый ряд преимуществ:

- функциональность («обрезинивание», армирование структуры),
- совмещение процессов (уплотнение и сборка в форме),
- хороший внешний вид (многоцветность, видовая поверхность без дополнительной обработки),
- низкая себестоимость за счет снижения затрат на логистику, минимальной толщины оболочки, «вторички» для сердцевины и сокращения цикла литья.

Процесс Monosandwich достаточно прост, позволяет использовать один литник для материалов «сердцевины» и «оболочки», что минимизирует затраты на «оболочки». Материалы поступают в литьевую форму через главный узел впрыска ТПА. На использование данной технологии не требуется лицензия.

Основное преимущество технологии литья с подвижным пуансоном — возможность использования многогнездных литьевых форм. Второй материал в матрицу поступает после отвода ползунов или подвижных пуансонов, составные подвижные пуансоны управляются ТПА.

Технология литья с поворотной матрицей позволяет уменьшить массу подвижных деталей в форме и используется вместе с многокомпонентными ТПА общего назначения.

В процессе литья с перемещением отливки детали перемещаются в разные части формы специальными механизмами. Механизм переноса можно использовать и для извлечения отлитых деталей.

Преимущества технологии литья с поворотным столом — это работа со стандартными ТПА, упрощенная конструкция литьевой формы и возможность применения многогнездных литьевых форм.

Литье с вращающейся плитой отличает высокая производительность и полное использование «зеркала» плиты. Изделия, полученные методом многокомпонентного литья, помимо низкой себестоимости приобретают новые свойства.

Области применения многокомпонентного литья широки, но конфигурация узла впрыска во многом определяется конструкцией литьевой формы. Компания ООО «ИФ АБ Универсал» поставляет на российский рынок современное оборудование для многокомпонентного литья деталей из термопластичных полимерных материалов.

Установка синтеза полимолочной кислоты

Разработка промышленных процессов получения новых высокомолекулярных соединений, которые сохраняли бы все физико-химические и эксплуатационные свойства выпускаемых в настоящее время пластиков, но вместе с тем были бы способны к биоразложению в условиях окружающей среды в течение непродолжительного промежутка времени сегодня особенно актуальна. **Дмитрий Боровиков** представил новую установку для синтеза полилактида, разработанную в ФГУП «ВНИИСВ».

Полимолочная кислота — полиэфир на основе молочной кислоты — обладает высокими потребительскими свойствами и способностью к биоразложению под воздействием влаги, света и соответствующих микроорганизмов. Еще одно достоинство полимолочной кислоты, как альтернативы традиционным полимерам, заключается в том, что исходным сырьем для ее получения служат возобновляемые растительные продукты, главным образом глюкоза, что создает дополнительный стимул для развития производства зерна.

В ФГУП «ВНИИСВ» получены опытные партии полимолочной кислоты (ПМК), которые не уступают по своим показателям зарубежным аналогам. А медицинские нити на основе ПМК имеют параметры биодеструкции, которые позволяют использовать их в медицине.

Экструзионное оборудование

Новые разработки экструзионного оборудования для производства многослойных композиционных труб и оптоэлектрических кабелей презентовал **Евгений Бухарев**, генеральный директор ЗАО НПП «Маяк-93».

Оборудование, выпускаемое компанией «Маяк-93», предназначенное для производства металлополимерных труб, позволяет осуществлять модификацию трубных поверхностей методами сульфирования и фторирования. 

Таблица 4. Результаты испытаний опытных партий ПМК в сравнении с зарубежными аналогами

Наименование	Плотность, г/см ³	Вязкость удельная 0,5 % раствора в хлороформе	Температура плавления, °С	Температура стеклования, °С	Содержание мономера, %
Опытная партия ПМК №1	1,28	0,86	175	58	0,9
Аналог RESOMER LG 824S	1,27–1,5	0,8–1,2	165–175	50–60	не более 1,0
Опытная партия ПМК №2	1,32	1,2	176	59	0,9
Аналог RESOMER L 206S	1,2–1,4	1,2–1,6	175–180	60–65	не более 1,0
Опытная партия ПМК №3	1,34	1,37	178	60	0,8
Аналог RESOMER L 207S	1,2–1,4	1,3–1,7	175–180	55–65	не более 1,0

Рис. 6. Образцы продукции из биополимера



Таблица 5. Параметры биорезорбции опытных образцов нитей из ПМК

Время биодеструкции, сут.	Образец ПМК №1		Образец ПМК №2	
	Потеря прочности, %	Потеря массы, %	Потеря прочности, %	Потеря массы, %
10	25	10	22	0
14	36	25	31	0
21	41	39	37	0
30	48	48	43	3
40	59	67	48	12