

А. Н. Даутова, В. В. Янов, Е. А. Сергеева,
Л. А. Зенитова, И. Ш. Абдуллин

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В МЕДИЦИНСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В РОССИИ. ОБЗОР

Ключевые слова: полибутилентерефталат, медицинская промышленность.

В работе дан анализ рынка полибутилентерефталата, показаны перспективы применения модифицированного полибутилентерефталата в области развития российской медицинской промышленности, в частности для изготовления медицинского хирургического инструментария.

Keywords: polybutylene terephthalate, medical industry.

In this research the analysis of the market of polybutylene terephthalate is given, the application prospects for a modified polybutylene terephthalate of the Russian medical industry are shown, in particular for manufacturing of medical surgical tools.

Введение

Одним из главных направлений перехода к инновационному социально ориентированному типу экономического развития нашей страны является создание условий для улучшения качества жизни российских граждан, в том числе за счет обеспечения высоких стандартов жизнеобеспечения. Основной задачей достижения этих целей является ускоренное развитие российской медицинской промышленности и создание условий для ее перехода на инновационную модель развития, что должно поднять уровень обеспеченности организаций здравоохранения и граждан Российской Федерации медицинской техникой и изделиями медицинского назначения (в первую очередь российского производства) до среднеевропейского уровня.

Согласно экспертным оценкам российские производители медицинской техники проигрывают в рыночной конкуренции не только крупнейшим мировым производителям, разрабатывающим новейшую инновационную медицинскую технику, но и производителям воспроизведенных медицинских инструментов и приборов для их производства из Китая и Индии.

Первоочередная задача медицинской промышленности России – это обеспечение внутреннего рынка необходимой медицинской техникой и товарами медицинского назначения.

Одним из проявлений научно-технического прогресса являются разработка и внедрение новых видов конструкционных материалов, главным образом – полимеров и полимерных композиционных материалов (ПКМ).

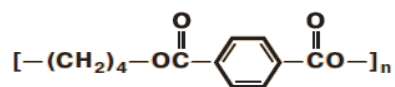
Современные полимерные материалы обладают целым рядом преимуществ по сравнению с традиционными конструкционными материалами, что позволяет увеличивать производительность и срок службы оборудования, следовательно, повышать рентабельность производства, создавать конкурентные преимущества. В некоторых случаях свойства полимеров настолько уникальны, что альтернативы их применению просто не существует, в особенности, если мы говорим о полимерах нового поколения, внедренных в широкую практику в последнее десятилетие. Большинство термопластов биологически нейтральны, а определенная их часть допускает стерилизацию в автоклаве, что определяет их широкое применение в медицине [1].

Новое направление в использовании конструкционных пластмасс

Среди материалов, которые можно потенциально использовать для изготовления медицинских хирургических инструментов многократного применения были выделены следующие: полиэфиркетон и его модификации, полисульфон и его модификации, полибутилентерефталат и его модификации, полиформальдегид и полиамид.

При этом для создания ПКМ представляется возможным наполнение данных полимеров волокнистым наполнителем. Для упрочнения полимерных материалов используется армирование различными волокнами. В этой связи определялись тенденции рынка как полимерных материалов, так и стекло-, угле-, базальто- и органоволокон волокон и ПКМ с их применением.

Из выделенных полимеров наибольший интерес представляет полибутилентерефталат (ПБТ) - полиэфир формулы:



Полибутилентерефталат (ПБТ) - твердый бесцветный быстро кристаллизующийся полимер. Максимальная степень кристалличности 60%. Обладает высокой прочностью, жесткостью и твердостью, стоек к ползучести, хороший диэлектрик.

ПБТ обладает хорошими антифрикционными свойствами. Коэффициент трения у ПБТ значительно меньше, чем у поли-ε-капроамида и полиформальдегида.

В отличие от полиамидов у ПБТ, благодаря незначительному водопоглощению сохраняются в условиях повышенной влажности высокие электроизоляционные и механические свойства. При длительном контакте с водой и водными растворами солей (например, NaHCO₃, Na₂CO₃, NaHSO₃, KCl) ПБТ подвергается гид-

ролитической деструкции: скорость процесса при комнатной температуре ничтожно мала, но возрастает при повышенных температурах (800°C) (табл.1).

Таблица 1 - Свойства ПБТ

Свойство	Показатель
Плотность (при 23 °С), г/см ³	1,310
Т. плавления, °С	224-230
Т. стеклования, °С	40-50
Водопоглощение за 24 ч (23 °С) %	0,06
Равновесное влагосодержание (23 °С, 50%-ная относит. влажность воздуха) %	0,2
Предел текучести при растяжении, МПа	46-60
Относительное удлинение, %	50-250
Модуль упругости при растяжении МПа	(25-28)·10 ³
Изгибающее напряжение при значении прогиба, равном 1,5 толщины образца МПа	75-90
Твердость по Бринеллю МПа	140-160
Твердость по Роквеллу (шкала М)	104
Твердость по Шору (шкала D)	79-80
образец без надреза	Не разруш.
образец с надрезом	2,5-5,5
Т. размягч. при изгибе (нагрузка 1,82 МПа) °С	60
Температурный коэфф. объемного расширения, °С ⁻¹ (от -40 до 40 °С)	0,7·10 ⁻⁴
ΔH ⁰ _[L] кДж/кг	48-50
ρ _г Ом·м	2·10 ¹⁶
Tg δ (при 1 МГц)	0,017-0,023
Кислородный индекс %	22-23

ПБТ растворим в смесях фенола с хлорированными алифатическими углеводородами, в м-крезоле, не растворим в алифатических и перхлорированных углеводородах, спиртах, эфирах, жирах, растительных и минеральных маслах и различных видах моторного топлива. При 600°C ограниченно стоек в разбавленных кислотах и разбавленных щелочах. Деструктируется в концентрированных минеральных кислотах и щелочах. По стойкости к действию химических реагентов и растрескиванию под напряжением превосходит поликарбонаты.

Материал сочетает стойкость к удару (не разрушается при испытаниях ударной вязкости по Шарпи без надреза) с достаточной твердостью, жесткостью (предел текучести при растяжении - 40-60 МПа) и стойкостью к растрескиванию.

Температура эксплуатации изделий из ПБТ - до 140°C, кратковременно - до 210°C.

ПБТ обладает хорошими диэлектрическими свойствами, и дугостойкостью. Электрическая прочность - 20-35 кВ/мм; удельное объемное сопротивление - 1013-1016 Ом*см.

Использование ПБТ в качестве конструкционного термопластичного материала связано, как с его базовыми свойствами, так и с возможностью широкой модификации материала.

Для модифицирования свойств в ПБТ вводят (в количестве 2-80%) главным образом наполнители (стекловолокно, углеродное волокно, мел, BaSO₄, тальк,

графит или др.), антипирены (бром-содержащие органические вещества в сочетании с Sb₂O₃), полимеры (полиэтилентерефталат, поликарбонаты, термоэластопласты), красители [2].

Модификация ПБТ путем введения стекловолокна, антипиренов и различных модифицирующих добавок позволяет повысить такие свойства, как теплостойкость, прочность, жесткость, ударную вязкость снизить горючесть материалов и т.д.

Базовые марки.

Первичный и модифицированный литевой ПБТ используется, как конструкционный материал, так и для последующего армирования.

Стеклонаполненные марки.

Наибольшее распространение получили марки, содержащие 15, 20 и 30% стекловолокна.

По мере увеличения содержания стекловолокна уменьшается усадка и увеличиваются: плотность от 1,35 до 1,55 г/см³, прочность при растяжении от 90 до 140 МПа, температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа от 185°C до 205°C (температура изгиба под нагрузкой 0,45 МПа стеклонаполненных марок = 210°C-215°C).

Самозатухающие марки.

Марки, содержащие антипирены (самозатухающие, трудногорючие), выпускаются в различных модификациях: ненаполненные и стеклонаполненные. Эти материалы характеризуются температурой стойкости при испытаниях раскаленной петлей от 960°C, и категорией стойкости к горению ПБ-0[3].

ПБТ широко используется в автомобилестроении, машиностроении, приборостроении, электротехнике, электронике и т. д.:

- корпуса бытовых приборов (фенов, электрогрилей, фритюрниц, тостеров, утюгов), детали корпуса мотора пылесоса;
- ручки духовых шкафов;
- корпусные детали компьютеров, клавиши клавиатуры компьютера;
- корпусные детали бытовых светильников;
- хомуты для жгутов проводов;
- ручки электрических и газовых плит;
- детали электротехнического назначения, штекеры, клеммы, разъёмы, выключатели, переключатели, корпуса катушек, электромагнитные клапаны, корпуса прерывателей тока, высоковольтных трансформаторов.
- детали DVD-ROM, DVD-RAM, детали видеокамер, оправы объективов фотоаппаратов, корпуса биноклей и др.;
- циферблаты и основания часов;
- зубчатые колёса велосипедов.
- вентили отопительных систем, детали насосов [4].

Перспективой для дальнейшего развития производства и применения полибутилентерефталат является отсутствие в его структуре хлорсодержащих агентов и соединений, что в полной

мере удовлетворяет требованиям по экологии, повышенную огнестойкость, пожаро – и взрывобезопасность изделий из него.

Сравнительные свойства ПБТ с другими инженерными термопластами представлены в таблице 2.

Таблица 2- Сравнительные свойства ПБТ

Показатели	ПЭТ	ПТТ*	ПБТ	ПА 6	ПА 66
Температура плавления, °С	260	228	224	220	265
Температура стеклования, °С	70- 80	45-55	20-40	40-80	50- 90
Плотность аморфных областей, г/см ³	1,335	1,277	1,286	1,11	1,09
Плотность кристалл. областей, г/см ³	1,455	1,387	1,39	1,23	1,24
Условный индекс скорости кристаллизации	1	-	15	5	12

* Политриметилтерефталат (или полипропилентерефталат, ПТТ) [5].

Материал дает отличное качество поверхности изделия (глянец). Стабильность размеров выше, чем у полиамида-6 и полиамида-66. ПБТ хорошо металлизирован и отлично сваривается всеми методами, устойчив к лакокраске (например, при применении в автомобильной промышленности).

При вторичной переработке можно использовать рецикл с добавлением до 10-20% к первичному материалу без изменения физико-механических свойств ПБТ.

ПБТ перерабатывают главным образом литьем под давлением, значительно реже - экструзией (всего 5% ПБТ). Важное преимущество ПБТ перед другими термопластами (полиэтилентерефталатом, поликарбонатами, полисульфонами) - хорошие технологические свойства, связанные с высокой скоростью кристаллизации при низких температурах (30-100⁰С) и высокой текучестью расплава.

Литьевым ПБТ и композиционными материалами на его основе заменяют металлы (цинк, бронзу, алюминий) и реактопласты в производстве деталей электротехнического (высоковольтные детали систем зажигания, штепсельные разъемы, держатели щеток, корпуса катушек реле и т.д.), конструкционного (например, корпуса, обоймы, шестерни, подшипники) и декоративного (детали отделки, жалюзи и др.) назначений в автомобилестроении, электротехнике, электронике, бытовой технике.

Из экструзионного ПБТ изготавливают пленки, стержни, трубки, профили, щетину, волокно [2].

Поведение ПБТ после пяти циклов литья под давлением при температуре расплава 275 °С, что близко к верхнему пределу для переработки для этого полиэфира, температурные переходы и ИК Фурье-спектры не изменяются. Это указывает на отсутствие изменений в химическом строении полимера. Снижение молекулярной массы было монотонным с самого начала серии пе-

реработок, но стало более выраженным после четвертого цикла. Эффект был объяснен разрывами цепей под действием сдвиговых усилий, несмотря на высокую температуру переработки и присутствие кислорода, который облегчает химическую деструкцию, свойства ПБТ, измеренные при малых деформациях, — модуль упругости и предел текучести — остались неизменными. Естественная кратность вытяжки и падение напряжения после течения также были постоянными. Пластичность остается постоянной на первых трех циклах литья, а затем уменьшается, вызывая хрупкое разрушение. Это очевидно ввиду уменьшения молекулярной массы. Однако это резкое падение пластичности возможно не связано с уменьшением молекулярной массы ниже критического значения, поскольку молекулярная масса была очень высока. Прочность при растяжении ПБТ после многократной переработки изменилась едва заметно. Наконец, ударная прочность явно уменьшилась после первого цикла литья, а затем оставалась неизменной [6].

Импорт ПБТ в 2008-2012 (1 квартал)

Объем импорта шести инженерных пластмасс (АБС, САН, ПММА, ПОМ, ПК, ПА) в Россию за I квартал 2012 года вырос на 6,9% по отношению к аналогичному периоду 2011 года и составил 26,6 тыс. т. Наибольший рост поставок показали АБС и САН, но в то же время импорт ПОМ и ПА заметно снизился. Крупнейшими импортерами инженерных пластмасс в Россию являются такие компании, как Samsung Cheil, Kumho Petrochemical, Evonik, Kaptal Korea Engineering Plastics, SABIC Innovative Plastics, BASF и др. Большинство ввозимых инженерных пластмасс в России не выпускаются [7].

Среди производителей ПБТ, продукция которых ежегодно попадает на рынок России в стабильных объемах, можно выделить лишь несколько компаний, имеющих различные объемы поставок. В первую очередь это Dupont и BASF. Существенно ниже объемы поставок ПБТ компаний LG, Ticona и Degussa.

Рынок ПБТ в России оценивался примерно в 4,4 тыс. тонн. По оценкам экспертов направления конструкционных полимеров компании Dupont в 2008 году в Россию было импортировано примерно 2,4 тыс. тонн ПБТ.

На мировом рынке ПБТ девять крупных поставщиков контролируют около 80% мощностей по выпуску ПБТ. Среди них: SABIC (Саудовская Аравия), BASF (Германия), DuPont (США), Ticona (Германия-США-Япония), ChangChun (Китай), Mitsubishi (Япония), Wintech (Турция), LANXESS (Германия), DSM (Нидерланды), Toyo (Япония). За последнее время, благодаря вводу новых мощностей, значительно укрепили свои позиции на рынке ПБТ китайская компания ChangChun и немецкий концерн LANXESS.

В Китае также компания BlueStar запускает завод мощностью 70 тыс. тонн в год. Таким образом, общие мощности производства ПБТ в Китае достигнут 200 тыс. тонн. Свои позиции, в технологическом плане, укрепила также компания BASF AG, запустив производство нанокompозитных материалов на основе ПБТ и углеродных нанотрубок, которые обладают антистатическими свойствами, что позволит применять их в различных бензо-, масло-, топливопроводах.

Среди ведущих мировых поставщиков ПБТ – компании GE Plastics (ей принадлежит 25 % рынка), DuPont (13 %), Ticona (10 %) и BASF (7 %). Остальные 45 % производственных возможностей приходятся на долю компаний Degussa-Huls и DSM в Европе, Toray, и Teijin в Японии и дюжины компаний в Китае, Тайване и Корее.

В 2008 годы эксперты «Lanxess» оценивали мировой рынок конструкционных пластмасс в более 11 млрд. долларов, при ежегодном росте 5%. Стабильно высокие показатели роста потребления отмечаются в странах Азии (около 7% в год) за счет интенсивного развития китайского рынка, емкость которого ежегодно увеличивается более чем на 10%. Направления конструкционных пластиков развивают такие компании как BASF, «Dow», «DuPont», «Lanxess», «LG Chemicals», «Mitsubishi», SABIC, «Samyang», «Teijin» и др. Конструкционные пластики занимают порядка 5% мирового рынка термопластов. В России их доля почти в два раза меньше. Производство их в разы (если не в десятки раз) меньше, чем у пластиков общетехнического назначения, но стоят они в 2-3 раза дороже [8].

Заключение

В настоящее время в Китае производят гипоаллергенный, мягкий и эластичный материал применяемый в медицине. ПБТ-повязки благодаря своим качествам — мягкости, эластичности и высоким дышащим свойствам получили широкое использование в хирургии, при оказании первой медицинской помощи, профилактики и лечения спортивных травм. При изготовлении используется высококачественный натуральный хлопок и полибутилентерефталат придающий эластичность и прочность [9].

На данный момент одним из перспективных направлений в применении конструкционных пластмасс в России является использование их в медицине. Особое внимание уделяется ПБТ, исходя из его отличных прочностных свойств, и замечательной способности перерабатываться в изделия требуемой формы и заданных размеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК министерства промышленности и торговли РФ Г 03-47-12 «Организация исследований, разработок и опытно-промышленного производства нового поколения материалов, в том числе полимерных композиционных, для медицинских инструментов многократного применения» Шифр «4.4-Поликомпозит».

Литература

1. Даутова, А.Н. Производство медицинских инструментов из металлозамещающих полимерных материалов/А.Н. Даутова, В.В. Янов, Л.А. Зенитова// Вестник Казан. технол. ун-та/2012. №8. С.87-92.
2. Петухов, Б. В. Полиэфирные волокна, М., 1976; Wilkes G. L., Sladowski E. L., "J. Appl. Polym. Sci.", 1978, v. 22, p. 766-79; Engineering thermoplastics: properties and applications, ed. by J. M. Margolis, N. Y., 1985, p. 19-27; Modern plastics encyclopedia 1986-1987, N. Y., 1986, p. 42-45, 528-29.
3. <http://www.kompamid.ru>
4. Барвинский, И.А. Справочник по литьевым термопластичным материалам / И.А. Барвинский, И.Е. Барвинская (<http://www.barvinsky.ru>)
5. <http://newchemistry.ru>
6. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс / пер. с англ под. ред. Г. Е. Заикова — СПб.: Профессия, 2006. - 400с.
7. Импорт и экспорт инженерных пластмасс: ежемесячный бюллетень: прил. к газете «Plastinfo»/ - М.: Пластинфо.ру, 2012, №1.
8. Хим-Курьер: журнал о химическом рынке/ - М.: Хим-Курьер, 2010, №2.
9. <http://shanghai-expo-plast.tiu.ru>

© А. Н. Даутова – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; В. В. Янов – канд. техн. наук, асс. той же кафедры; Е. А. Сергеева – д-р. техн. наук, проф. каф. менеджмента и предпринимательской деятельности КНИТУ, katserg@rambler.ru; Л. А. Зенитова – д-р. техн. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; И. Ш. Абдуллин – д-р техн. наук, проф. проректор по научной работе КНИТУ.