

На правах рукописи



004601836

СТРИГИН АРТЕМ ВЛАДИМИРОВИЧ

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Artem Strigin'.

**Композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с
полисилоксаном с эффектом памяти формы**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Санкт-Петербург

2010 г.

13 МАЙ 2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет)".

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор **Бритов Владислав Павлович**.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Евтюков Николай Зосимович**

кандидат технических наук **Сытов Валерий Александрович**

Ведущая организация: ГУП Научно-исследовательский институт им. С.В.Лебедева

Защита диссертации состоится "12" июля 2010 г. в 15.30 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций

Д 212.230.05, при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет)". по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет)".

Отзывы в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по указанному адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, СПбГТИ (ТУ), Ученый совет, тел. (812) 494-93-75, факс: (812) 712-77-91.

E-mail: dissovnet@lti-gti

Автореферат разослан "12" июля 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

Канд. хим. наук, доцент



Ржежина Е.К.

1 Общая характеристика диссертации

1.1 Актуальность проблемы. Полимеры с эффектом памяти формы (ЭПФ) представляют серьезную альтернативу известным металлическим сплавам с аналогичными свойствами, а в ряде случаев значительно превосходят их по своим характеристикам. ЭПФ в большинстве случаев проявляется в двухфазных системах, где каждая из фаз имеет свою область температур плавления и стеклования. Полимеры, обладающие ЭПФ, представляют собой, как правило, блок-сополимеры. В то же время двухфазная система может быть сформирована и в условиях механического смешения. Это открывает большие возможности по созданию новых материалов, т.к. в этом случае имеется возможность изменять их свойства в широких пределах путем формирования требуемой морфологии.

Особый интерес для создания материалов с ЭПФ представляют композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и полисилоксана (ПОС), которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности и в медицине благодаря сочетанию биоинертности с комплексом регулируемых физико-механических характеристик.

На основе таких материалов могут быть созданы изделия медицинской техники нового поколения, а также конструкции, имитирующие человеческие органы с большим приближением, чем существующие. Другим направлением использования композиций может явиться электротехническая промышленность, в частности, материалы и технология ремонта и механо-гидрозащиты высоковольтных керамических изоляторов (ВКИ).

Исследования в данной области отвечают Перечню критических технологий РФ («Технологии создания и обработки полимеров и эластомеров», «Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и потребления тепла и энергии»).

1.2 Цель работы — создание полимерных композиционных материалов на основе СВМПЭ и ПОС с ЭПФ, реализация которой потребовала решения следующих задач: исследования структуры и свойств смесей СВМПЭ и ПОС

для установления условий формирования в них ЭПФ; разработки технологически обоснованного способа получения композиций с ЭПФ; создания конструкций и методов изготовления изделий из материалов с ЭПФ для медицины и электротехнической промышленности.

1.3 Научная новизна проведенных исследований состоит в следующем:

- установлено, что для реализации ЭПФ в композициях на основе СВМПЭ и ПОС необходимо формирование взаимопроникающих сеток (ВПС);

- с использованием метода математического моделирования Монте-Карло найден диапазон концентраций СВМПЭ в ПОС , в котором возможно формирование ВПС;

- показано, что для обеспечения прочного соединения между фазами СВМПЭ и ПОС, образующими ВПС, необходима дополнительная обработка композиций под воздействием сдвиговых напряжений в определенном диапазоне плотностей энергии деформирования;

- предложена модель формирования ЭПФ в композициях СВМПЭ и ПОС.

1.4 Практическая ценность исследования:

- разработан новый способ получения композиций СВМПЭ и ПОС с ЭПФ, заключающийся в предварительном смешении порошкообразного СВМПЭ определенной морфологии с ПОС, дополнительной обработке композиции под воздействием сдвиговых напряжений смеси в заданном диапазоне плотностей энергии деформирования с целью формирования в материале ВПС и дальнейшей термообработке для сплавления частиц СВМПЭ и вулканизации ПОС;

- предложены варианты конструктивного оформления: способа дополнительной обработки композиции, обеспечивающие условия чистого сдвига (удлиняющий поток);

- получены новые материалы на основе смесей СВМПЭ и ПОС с ЭПФ и разработаны варианты конструктивного оформления изделий, из них медицинского назначения;

-создан новый способ защиты ВКИ различных конструкций и типоразмеров, в результате которого осуществляется как гидро-, так и механозащита их частей оболочкой из термоусаживающейся композиции на основе СВМПЭ и ПОС (юл. решение по заявке № 2009125831/09 от 02.03.10г.)

Результаты проведенного исследования внедрены ЗАО «Исследовательский центр медико-технических проблем» (ИЦМТП), г. С.Петербург при создании уплотнителей оси ротора аппаратов плазмофильтра крови; переданы для проведения натурных испытаний по защите ВКИ оболочками из разработанных материалов на предприятия инженерно-энергетического комплекса Северо-Запада РФ.

1.5 Апробация работы. Материалы исследований, основные положения диссертации и патент опубликованы в 8-ми работах, в том числе в издании, входящем в перечень ВАК РФ. Подана заявка на патентование.

Результаты работы доложены на: Международной юбилейной конференции «Полимеры со специальными свойствами», С.Петербург, 2006; XII научно-практической конференции «Химия - XXI век: новые технологии, новые продукты», Кемерово, 2009; XIII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы: «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах», С.-Петербург, 2009; Всероссийской научно-инновационной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», Тамбов, 2009; секции «Технология и переработка полимеров и композитов» РХО им. Д.И.Менделеева, СПб., 2008-2010.

1.6 Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения и содержит 147 страниц машинописного текста 44 рисунков, 24 таблиц.

1.7 Автор защищает: новые представления о возможности формирования в композициях СВМПЭ и ПОС ЭПФ; способ создания композиций и модель формирования в них ЭПФ; варианты конструктивных решений при

изготовлении изделий медицинского назначения из материалов с ЭПФ; способ гидро- и механозащиты высоковольтных керамических изоляторов композиционными материалами на основе СВМПЭ и ПОС с ЭПФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Санкт-Петербурга в рамках грантов «Кандидатский проект» 2008-2009 гг.

1.8 Достоверность и обоснованность результатов исследований подтверждена данными экспериментальных исследований, проведенных на базе лабораторий «Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)» и ООО «Эласт-технологии».

2 Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы. **В первой главе** рассмотрены современные тенденции создания полимерных материалов с ЭПФ.

Вторая глава посвящена методическим вопросам экспериментального исследования. В качестве объектов исследования выбраны: марки СВМПЭ, («Хостален GUR 2122 и «Хостален GUR 4120»- Германия); силоксановые каучуки (СКТВ-ШЦ - Россия). Использовали также материал в виде наполненных композиций на основе СКТВ-ШЦ с добавлением 15 мас.ч. аэросила (марка А-175) и антиструктурирующей добавки с целью сравнения полученных после смешения структур. Вулканизацию ПОС композиций проводили в присутствии перекиси бензоила в виде пасты, полученной смешиванием перекиси бензоила с равным количеством высокомолекулярного силиконового масла (СКТВ-ШЦ).

Для установления возможности формирования структуры композиций, обеспечивающей проявление ЭПФ, смешение СВМПЭ и ПОС осуществляли различными способами.

Для изучения структуры неотвержденных композиций применяли оптическую, а отвержденных (вулканизованных) композиций — электронную микроскопию.

Учитывая возможность применения материалов в медицине, был проведен анализ композиции с помощью ИК-спектроскопии (спектрограф «Brüer IFS 48», инфракрасный диапазон). Измерения реологических характеристик композиций проводили на ротационном и капиллярном вискозиметре (фирма «GETTFERT»), а вулканметрические измерения — в соответствии с ГОСТ 12535-84 (ИСО 3417-77).

Ввиду того, что для формирования в материале ЭПФ требуется его нагрев, был проведен термический анализ образцов методом динамической термогравиметрии.

ЭПФ оценивали количественно на основе циклических термомеханических испытаний. Измерения проводили на разрывной машине фирмы «Zwick», оснащенной термокамерой. Были проведены также испытания на изгиб и на усадку образцов. Свойства получаемых материалов оценивали по плотности и упруго-прочностным характеристикам.

В связи с возможностью использования разработанных композиций с ЭПФ в качестве защитных покрытий ВКИ изоляторов были проведена оценка их электрических показателей после выдержки в воде при температуре 20⁰С в течение 24 ч: удельного объемного электрического сопротивления, тангенса угла диэлектрических потерь, электрической прочности, диэлектрической проницаемости, трекингоэрозионной стойкости и дугостойкости.

В третьей главе описаны результаты исследований по созданию композиций СВМПЭ и ПОС с ЭПФ. Структуру композиций изучали как на смесях полиэтилена с ПОС, так и СВМПЭ с ПОС. Для обоих типов полиэтиленов наблюдаются общие закономерности, заключающиеся в следующем. При небольших концентрациях полиэтилен в ПОС выполняет роль диспергированного компонента, при повышении концентрации в условиях повышенной температуры его отдельные частицы спекаются друг

с другом, образуя ВПС в ПОС. При дальнейшем повышении концентрации полиэтилена сетка разрушается и он становится диспергированным в ПОС. В случае использования СВМПЭ проблема существенно усложняется, т.к. он не переходит в вязкотекучее состояние (индекс расплава 0,02). Процесс формирования в композиции ВПС является нестабильным и зависит от свойств исходных композиций, их концентрации и условий приготовления смеси. В свою очередь каждый из перечисленных факторов является функцией других параметров, учесть которые в ряде случаев не представляется возможным. Поэтому была проведена оценка возможности формирования в материале ВПС методом математического моделирования (метод Монте-Карло), в ходе которого осуществляли поиск оптимального наполнения ПОС СВМПЭ и оценивали влияние размера частиц СВМПЭ на возникновение ЭПФ. При этом были введены допущения: частицы имеют сферическую форму и одинаковый гранулометрический состав; частицы СВМПЭ равномерно распределены в объеме и являются материальными точками определенного радиуса. Две частицы считаются взаимодействующими, если они находятся на расстоянии менее диаметра частицы друг от друга. В модели был задан ряд размеров частиц СВМПЭ (диаметр частиц 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 и 1,0 мм) и массовая доля СВМПЭ в ПОС (10, 20, 30, ... 90). Для каждого размера частиц и массовой доли СВМПЭ рассчитывали среднее количество взаимодействий частиц между собой (рис.1) и строили обобщенную зависимость числа взаимодействий от размера частиц и массовой доли СВМПЭ (рис.2). Проведенные расчеты показали, что при среднем количестве взаимодействий между частицами, равном 3, минимальная массовая доля СВМПЭ, при которой возможно возникновение ВПС, составляет 15-20%. В дальнейшем правильность данных расчетов была подтверждена экспериментально.

СВМПЭ не является активным наполнителем для ПОС, поэтому прочность композиции аддитивно зависит от прочности каждого из составляющих их компонентов и их процентного содержания (рис.3).

Обработка полученных результатов по методу Монте-Карло представлена на рис.4. Прочность композиции равна прочности ПОС при нулевой массовой доле СВМПЭ и при такой массовой доле СВМПЭ, при которой исчезает сетка ПОС и он становится дисперсной фазой. Обратная картина наблюдается для СВМПЭ: его прочность будет нулевой до того момента, пока он не образует сетку в матрице ПОС. В области существования ВПС прочность композиции подчиняется правилу аддитивности.

Проведенное математическое моделирование позволило установить *верхний предел концентраций существования ВПС, который составляет $\approx 60\%$* . Построив зависимость прочности композиции от содержания СВМПЭ, на основе данных, полученных экспериментальным путем, было установлено, что рассогласование между значениями расчетной и реальной прочности композиции составляют в среднем 5-8%.

Установлен ряд закономерностей, связанных с использованием различных марок СВМПЭ. Так, расхождение между теоретическими и экспериментальными данными наблюдалось более высоким при использовании СВМПЭ («Хостален GUR 4120»), что связано с более крупным размером их частиц — 0,3 мм в отличие от 0,05 мм для СВМПЭ («Хостален GUR 2122»). В результате этого возникает стерический эффект, оказывающий существенное влияние на прочность.

При создании композиций с ЭПФ для его реализации необходимо обеспечить прочное соединение между фазами СВМПЭ и ПОС. Анализ существующих теорий адгезии, позволяет представить ее как функцию ряда параметров:

$$f = F(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_{12}, T, M, t, \rho, C, E, \xi, \lambda_{12}, P, \text{ и др.}),$$

где σ_1, σ_2 - поверхностное натяжение фаз 1 и 2, соответственно; σ_{12} - межфазное натяжение, T-температура, M- молекулярная масса, t- частотный фактор, ρ -плотность, C-число функциональных групп, E, ξ - модуль упругости и энергия разрушения, λ_{12} - коэффициент растекания, P- давление.

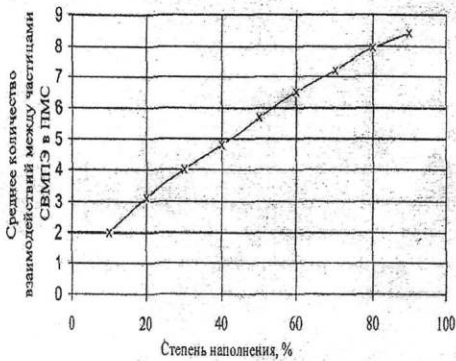


Рисунок 1. Зависимость среднего количества взаимодействий частиц СВМПЭ от его массовой доли в смеси

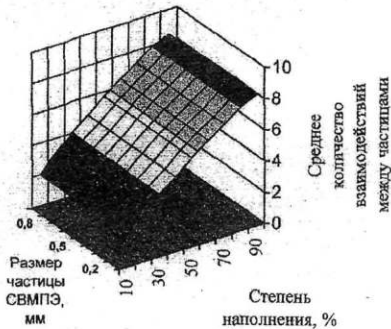


Рисунок 2. Обобщенная зависимость количества взаимодействий частиц СВМПЭ от размеров частиц и массовой доли СВМПЭ в ПОС

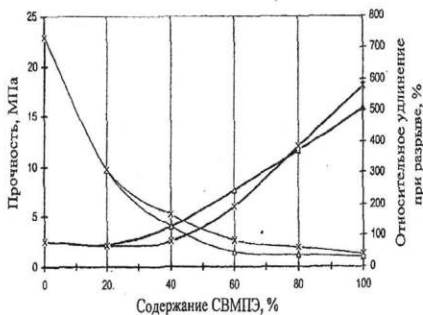


Рисунок 3. Зависимость прочности и относительного удлинения композиций СВМПЭ+ПОС от содержания СВМПЭ. —Δ— СВМПЭ («Хостален 2122») —х— СВМПЭ («Хостален 4120»).

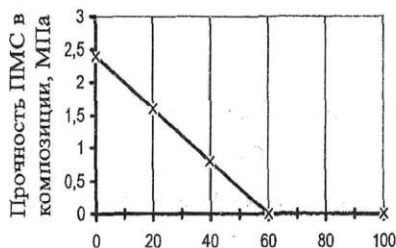


Рисунок 4. Зависимость прочности композиции от содержания СВМПЭ

Единственными параметрами, на которые можно оказать влияние для рассматриваемой полимерной пары, являются температура T , молекулярная масса M , давление P и время t . Повышение температуры смещения, как правило, ведет к увеличению адгезионной прочности. Однако, СВМПЭ при этом не переходит в вязкотекучее состояние, а ее влияние на вязкость ПОС выражена крайне слабо; в то же время, для лучшего совмещения компонентов нужны значительные напряжения сдвига, обеспечить которые можно, повысив вязкость системы, что невозможно осуществить, понижая температуру. Эффект повышения вязкости обеспечивается при частичной подвулканизации ПОС. В этом случае роль температуры будет определяющей.

Оптическое исследование частиц СВМПЭ показало, что они имеют достаточно развитую поверхность. Это существенно увеличивает площадь межфазного контакта. В то же время на поверхности частиц полиэтилена образуются полости («воздушные ловушки»), препятствующие затеканию в них ПОС. Для создания в системе повышенных напряжений сдвига приготовление композиций осуществляли с использованием ранее разработанного на кафедре «Оборудование и робототехника переработки пластмасс» метода заключающегося в предварительной температурной обработке ПОС для создания в нем частично сшитой трехмерной сетки, модифицированной низкомолекулярным компонентом. Однако данный метод имеет определенные ограничения. Из-за высокой вязкости подвулканизованного ПОС возникают высокие напряжения сдвига, которые разрушают образующуюся при смещении ВПС и композиция теряет ЭПФ.

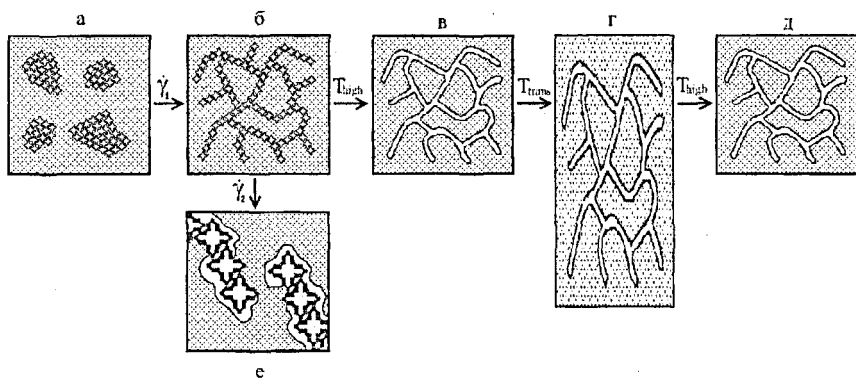
Для реализации ЭПФ нами был разработан новый способ (Патент 2348253) приготовления композиций, согласно которому осуществляли предварительное смешение СВМПЭ (концентрация 20-35%) с ПОС, затем ее дополнительно обрабатывали под воздействием сдвиговых напряжений в диапазоне плотностей энергии деформирования, выбираемых в зависимости от соотношения компонентов и определяемых по экспериментальной

формуле $\tau \approx [8 - 10 \cdot (\varphi - 0,2)] \cdot 10^5$, где τ – плотность энергии деформирования, φ – доля СВМПЭ в смеси. После этого проводили спекание частиц СВМПЭ и вулканизацию ПОС в композиции. Термоусадочные свойства материала оценивали по наличию в нем ВПС, величине напряжения в разогретом состоянии, величине напряжения в охлажденном после нагрева состоянии, величине остаточного удлинения после нагрева и последующего охлаждения образца.

Использование в качестве оборудования для приготовления композиций традиционных типов смесителей затруднено, т.к. сдвиговой поток в них является комбинированным (поступательное и вращательное движение частиц) и точно рассчитать и регулировать величину плотности энергии деформирования достаточно сложно. Более регулируемым является поток, в котором вращательное движение отсутствует — «вытягивающий» поток. Для его реализации использовали двухвалковый агрегат, снабженный клиновым устройством специальной конструкции. Клин выполнен полым и в его полости установлен дозирующий зубчатый вал, соединенный с приводом вращения. Это обеспечивает ввод сыпучих компонентов в смесь и их автоматическое дозирование. «Вытягивающий поток» может быть также реализован в шнековом смесителе с червяком при большом угле подъема винтовой линии шнека. В результате были получены композиции со стабильными свойствами.

На основании проведенных исследований предложена модель формирования ЭПФ в композициях СВМПЭ+ПОС (рис.5).

При введении в ПОС порошкообразного СВМПЭ формируется структура — эластичная матрица с твердым наполнителем в виде агломератов частиц СВМПЭ (рис.5а). Наполнение композиции должно быть таким, чтобы, находясь под воздействием сдвиговых напряжений («вытягивающий поток») частицы СВМПЭ могли образовывать структуру ВПС (рис.5б). При нагревании частицы СВМПЭ сплавляются, а фаза ПОС вулканизуется (рис.5в). Таким образом, может быть сформирована структура, обеспечивающая ЭПФ и постоянная форма материала.



а -эластичная матрица ПОС с твердым наполнителем в виде агломератов частиц СВМПЭ, б- формирование ВПС под действием деформации чистого сдвига, в- структура материала после размягчения СВМПЭ г- формирование временной формы композиции, д- восстановление постоянной формы, е- разрушение ВПС.

Рисунок 5- Формирование структуры композиции СВМПЭ+ПОС с ЭПФ.

Из данного материала изготавливается заготовка требуемой формы (например, трубчатая), которая раздувается, при этом ВПС дополнительно вытягиваются, образуя временную форму. После охлаждения в материале временная форма фиксируется (рис.5 г). При использовании термоусаживающейся заготовки она нагревается, в результате чего происходит ее усадка до первоначальной формы (рис.5д).

При увеличении сдвиговых нагрузок выше допустимых ВПС разрушаются (рис.5е). Такой материал, прошедший стадию вулканизации ПОС, может быть переработан вторично. Регенерации подлежат также изделия, вышедшие из эксплуатации. Была осуществлена экспериментальная проверка возможности переработки композиций (проведена на ООО «Эласт-Технологии», Санкт-Петербург) в девулканизаторе непрерывного действия при комбинации высокотемпературного механо- термохимического и парового метода. Проведенные испытания показали возможность добавления

5-20% мас.ч. регенерата к композициям для производства защитных оболочек полимерных изоляторов. Оценку ЭПФ проводили на основе данных физико-механических испытаний.

На рис. 6 представлена зависимость сжимающих усилий образцов чистого ПОС в зависимости от относительного удлинения, которая позволяет оценить сжимающие усилия фазы ПОС, т.к. именно она определяет эффект возврата материала от временной к постоянной форме. При введении СВМПЭ в ПОС до момента образования ВПС сжимающие напряжения в композиционном материале падают. После образования ВПС внутренние напряжения начинают возрастать (рис. 7). Это объясняется тем, что модуль Юнга у СВМПЭ выше, чем у ПОС.

В процессе растяжения при нагреве происходит размягчение СВМПЭ и сжимающее усилие создает только ПОС (рис.8). После охлаждения, когда СВМПЭ снова переходит в твердое состояние, часть внутренних напряжений, создаваемых ПОС, поглощается СВМПЭ и сжимающее усилие в материале несколько падает (рис.9). В процессе последующего разогрева происходит размягчение СВМПЭ и механические напряжения, создаваемые ПОС, стремятся вернуть образцу первоначальную форму, вновь создавая значительное усилие. Как видно из рис.9 композиционный материал на основе СВМПЭ «Хостален GUR 2122» имеет меньшее остаточное удлинение. При этом образцы материалов, полученные на основе данной марки СВМПЭ, разрушаются при 100% относительном удлинении (массовая доля СВМПЭ 35%), в то время как образцы композиции, на основе СВМПЭ «Хостален GUR 4120» разрушаются при массовой доле 40-45%. Максимальное относительное удлинение (коэффициент раздува) полуфабриката композиционного материала определяется видом и количеством введенного СВМПЭ (рис.10).

Наилучшие термоусадочные свойства материал проявляет в области максимальных напряжений в разогретом состоянии и минимальных в охлажденном после нагрева состоянии. Для композиции на основе СВМПЭ

основе СВМПЭ «Хостален GUR 4120» — 25-35%. При этом необходимо подчеркнуть, что относительное удлинение у материалов на основе СВМПЭ «Хостален GUR 4120» выше.

В четвертой главе рассмотрены композиционные материалы с ЭПФ медицинского назначения. Проведена оценка применимости композиций в медицине на основе анализа спектрограмм компонентов и композиции. В результате анализа установлено, что на стадии смешения компонентов не происходит каких-либо химических взаимодействий между СВМПЭ и ПОС (спектрограмма невулканизованной композиции является суммой пиков поглощения составляющих компонентов); на стадии вулканизации композиции реализуется традиционный (для изделий медицинского назначения) способ вулканизации. Таким образом, разработанная композиция может использоваться в медицине, и в частности, в эндопротезировании. Были предложены различные варианты использования разработанных материалов в медицинской технике.

Результаты проведенного исследования внедрены ЗАО «Исследовательский центр медико-технических проблем» (ИЦМТП), г. С.Петербург при создании уплотнителей оси ротора аппаратов плазмифильтра крови. Использование данного материала позволило обеспечить высокую скорость вращения ротора (до 4500 об/мин) при низком нагреве и надежном уплотнении оси ротора. Наличие ЭПФ у разработанного материала позволило использовать нестандартные способы фиксации уплотнения в корпусе плазмифильтра.

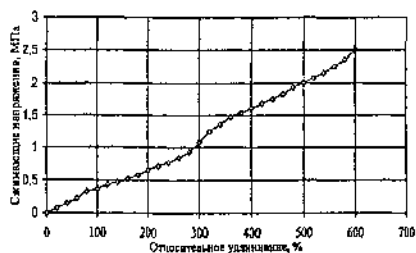


Рисунок 6- Зависимость сжимающих напряжений в фазе чистого ПОС

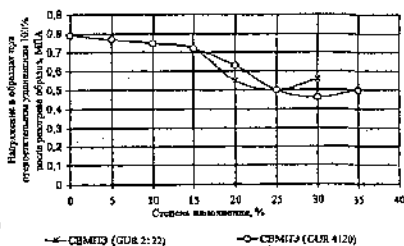


Рисунок 7- Напряжения в образцах композиции СВМПЭ+ПОС при 100% относительном удлинении

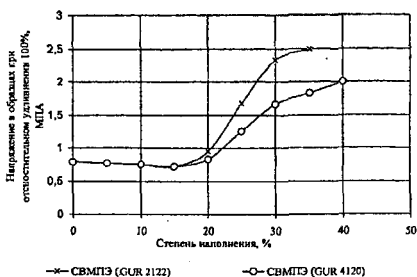
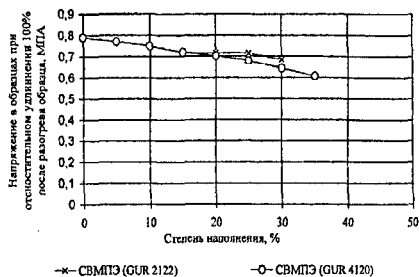


Рисунок 8- Напряжения в образцах при 100% относительном удлинении после разогрева образцов

Рисунок 9- Напряжения в образцах при 100% относительном удлинении после разогрева и последующего охлаждения

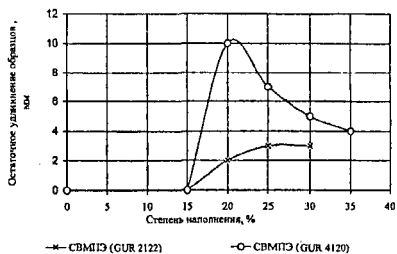


Рисунок 10- Напряжения в образцах при 100% относительном удлинении после разогрева и последующего охлаждения образцов.

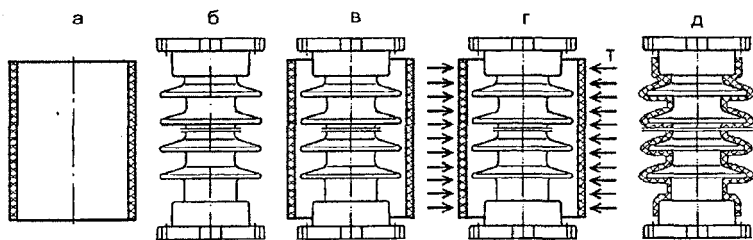
В пятой главе рассмотрены композиционные материалы с ЭПФ для ремонта и механо-гидроизоляции ВКИ.

Несмотря на существующую в мире тенденцию замены ВКИ (в виду их хрупкости, наличия внутренних напряжений и низкой гидрофобности) композитными с защитной оболочкой из полимерных материалов, широкое внедрение полимерных изоляторов — отдаленная перспектива, и они будут использоваться ограниченно на вновь строящихся линиях наряду с керамическими, т.к. их стоимость существенно выше. Кроме того, не существует технической возможности замены крупногабаритных ВКИ на полимерные. Решение существующей проблемы можно осуществить при создании технологии ремонта ВКИ изоляторов, которая в настоящее время в мировой практике отсутствует.

Разработан новый способ защиты ВКИ различных конструкций (подвесные, опорные и т.п.) и типоразмеров, в результате которого осуществляется как гидро-, так и механозащита частей изолятора. Поставленная задача решена путем использования разработанной термоусаживающейся композиции, состоящей из ПОС, наполнителей (аэросила, гидроксида алюминия, оксида цинка), сшивающего агента (катализатора отверждения) и СВМПЭ.

Технология гидро- механозащиты заключается в следующем. Изолирующую оболочку выполняют в виде трубы с диаметром, равным внутреннему диаметру защищаемого изолятора, после чего трубу раздувают до величины внешнего диаметра изолятора, помещают изолятор в защитную оболочку и нагревают последнюю до плотного прилегания к телу изолятора (рис.11).

Полученная защитная оболочка предохраняет как керамическое тело, так и стыки изолятора от попадания влаги. Кроме того, оболочка защищает керамическое тело изолятора от механических повреждений благодаря большой эластичности и прочности, которую обеспечивают ПОС и СВМПЭ, соответственно. В случае появления в керамическом теле изолятора трещин, вызванных внутренними напряжениями, возникающими при перепаде температур, оболочка предотвращает выкрошивание частей керамического тела и тем самым предотвращает выход его из строя.



а – защитная оболочка; б – изолятор; в – нанесение защитной оболочки; г – нагрев и усадка оболочки; д- готовое изделие.

Рисунок 11 - Схема гидро-механозащиты керамических изоляторов.

Срок службы покрытия составляет 35-45 лет. Диапазон рабочих температур $-50^{\circ}\text{C} \div 150^{\circ}\text{C}$. Благодаря низкой теплопроводности композиция позволяет противостоять зимним охлаждениям тела изолятора. Материал покрытия не поддерживает горение. Таким образом, изолятор, покрытый защитной оболочкой, обладает высокой надежностью. Защитной оболочкой могут быть покрыты изоляторы различных типов и размеров.

Результаты проведенного исследования внедрены ЗАО «Исследовательский центр медико-технических проблем» (ИЦМТП), г. С.Петербург при создании уплотнителей оси ротора аппаратов плазмодифльтра крови; подготовлена техническая документация для проведения натурных испытаний по защите высоковольтных керамических изоляторов оболочками из разработанных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Теоретически обоснована, разработана и внедрена технология получения новых полимерных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с полисилоксаном с эффектом памяти формы. Определены области применения композиций и созданы изделия из них для медицинской техники и электротехнической промышленности.

2. Показано, что для реализации эффекта памяти формы в композициях на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полисилоксана необходимо формирование взаимопроникающих сеток. С использованием метода математического моделирования Монте-Карло найден диапазон концентраций сверхвысокомолекулярного полиэтилена в полисилоксане ($20 \div 60\%$ мас.), в котором возможно их формирование.

3. Установлено, что для обеспечения прочного соединения между фазами сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полисилоксана, образующими взаимопроникающие сетки, требуется дополнительная обработка композиций под воздействием сдвиговых напряжений в диапазоне

плотностей энергии деформирования, выбираемых в зависимости от соотношения компонентов и определяемых по экспериментальной зависимости $\tau \approx [(8 \div 10)(\varphi - 0,2)] \cdot 10^5$, где τ – плотность энергии деформирования, φ – доля сверхвысокомолекулярного полиэтилена в композиции.

4. Разработан способ получения композиций сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полисилоксана с эффектом памяти формы, заключающийся в предварительном смешении порошкообразного полиэтилена с полисилоксаном; дополнительной обработке композиции под воздействием сдвиговых напряжений смеси в заданном диапазоне плотностей энергии деформирования с целью формирования взаимопроникающих сеток, и дальнейшей термообработке для сплавления частиц полиэтилена и вулканизации полисилоксана. Разработана модель формирования эффекта памяти формы в данных композициях.

5. Получены новые материалы на основе смесей сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полисилоксана с эффектом памяти формы.

Разработаны варианты конструктивного оформления изделий медицинского назначения и проведена оценка возможности применения разработанных материалов в эндопротезировании.

6. Показано, что материал, прошедший стадию вулканизации полисилоксана и изделия, вышедшие из эксплуатации, могут быть переработаны вторично путем регенерации в девулканизаторе непрерывного действия при комбинации высокотемпературного механо-термохимического и парового метода, а полученный регенерат в количестве 5-20% мас.ч. добавлен к композициям для производства защитных оболочек полимерных изоляторов.

7. Создан новый способ защиты высоковольтных изоляторов различных конструкций (подвесные, опорные и т.п.) и типоразмеров, в результате которого осуществляется как гидро-, так и механозащита частей изолятора

оболочкой из термоусаживающейся композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полисилоксана.

8. Результаты проведенного исследования внедрены ЗАО «Исследовательский центр медико-технических проблем» (ИЦМТП), г. С.Петербург при создании уплотнителей оси ротора аппаратов плазмофильтра крови; подготовлена техническая документация для проведения натурных испытаний по защите высоковольтных керамических изоляторов оболочками из разработанных материалов.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полисилоксанов медицинского назначения /О.О.Николаев, А.В.Стригин, В.П.Бритов, В.В.Богданов// Пластмассы со специальными свойствами. Межвуз. сб-к научных трудов. СПб, 2006. - С.154-157.
2. Стригин А.В.. В кн.: Активирующее смещение в технологии полимеров. Разделы 2.3.2, 5.2.3 ; под ред. В.В.Богданова.-СПб.:Проспект науки,2008.-321 с.
3. Патент 2348253 РФ, МКИ В29в 7/38. Способ получения композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с полисилоксаном, обладающей эффектом памяти / А.В.Стригин, О.О.Николаев, В.П.Бритов, Т.М.Лебедева, В.В.Богданов (Российская Федерация)-№2006129458; Заявл.14.08.06; Оpubл. 10.03.2009, Бюл.№7.-5 с.
4. Регулирование свойств полимерных композиций медицинского назначения полями различной природы /О.О.Николаев, А.В.Стригин, В.П.Бритов, В.В.Богданов // Известия Санкт-Петербургского госуд. технол. ин-та (тех. ун-та), 2008.- Вып. 5.- С.87-90.
5. Стригин А.В., Николаев О.О. Полимерные композиционные материалы медицинского назначения с эффектом памяти// В кн.: Химия- XXI век: новые технологии, новые продукты. Материалы XII научно-практической конференции, Кемерово 21-22 апреля 2009, С.60-61.
6. Полимерные материалы с эффектом памяти / А.В.Стригин, О.О.Николаев, В.П.Бритов, В.В.Богданов// В кн.: Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах. Материалы XIII Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы, Санкт-Петербург,13-14 мая 2009 ,С.77-78.
7. Стригин А.В., Николаев О.О. Создание полимерных композиционных материалов с эффектом памяти в механическом поле. Материалы Всерос. научно-инновационной конф. «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент. Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В, 2009,с. 95-97
8. Композиционные материалы на основе полисилоксана и сверхвысокомолекулярного полиэтилена с эффектом памяти формы / Стригин А.В., Шаховец С.Е., Николаев О.О., Бритов В.П., Богданов В.В // Каучук и резина, №6, 2009, с.8-11.