

УДК 678.029

Доцент В.А. Седых

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра химии, химической технологии органических веществ и переработки полимеров

профессор А.В. Жучков

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра машин и аппаратов химических производств тел. (473)249-92-37

E-mail: cdxva@mail.ru

инженер А.Л. Тарасова

(ООО «ТехпроектСинтез», Воронеж)

Инженер Н.В. Щербак

(ООО "Полимер", Десногорск)

Associate Professor V.A. Sedykh

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of chemistry, chemical technology of organic substances and polymer processing

professor V.V. Zhychkov

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of machines and equipment of chemical plants. phone (473)249-92-37

E-mail: cdxva@mail.ru,

engineer A. L. Tarasova

(Voronezh, Russia. LLC "TekhproektSintez")

engineer N. V. Shcherbak

(Desnogorsk LLC "Polymer")

Изучение технических свойств оболочек высокоэластопласта

The study of the technical properties of membranes high-styrene thermoplastic elastomer

Реферат. При профилактике желудочных заболеваний гибкий оптоволоконный жгут с камерой и подсветкой после его извлечения из желудка подвергают разборке и продолжительной стерилизации. Защита гибкого оптоволоконного жгута, одноразовой и прозрачной оболочкой сокращает продолжительность разборки и стерилизации. В качестве материала для этой оболочки рекомендован разработанный Воронежским филиалом ФГУП «НИИСК» высокостирольный блоксополимер СтироТЭП-65. Целью работы являлась отработка технологий получения пленок, защитных оболочек из ТЭП и оценка их технических показателей. В качестве эталона сравнения испытывалась экструдированная пленка СтироТЭП-65. Ориентация макромолекул полимера вдоль рукава в процессе его вытяжки обеспечила эффект анизотропии свойств пленки вдоль и поперек рукава. При изучении свойств растворов термоэластопласта установлено, что увеличение вязкости раствора обеспечивает большую толщину пленки при однократном макании в них форм. Исследовалось влияние концентрации раствора СтироТЭП-65 в толуоле и скорости вращения шпинделя вискозиметра Брукфильда RV-E на их вязкость. С ростом концентрации раствора полимера с 19,0 до 26,8 % масс. уровень вязкости увеличивался с 104 до 330 мПа·с. В интервале увеличения скорости вращения шпинделя с 2,0 до 10,0 об/мин вязкость растворов независимо от концентрации повышалась по причине проявления тиксотропии. Дальнейшее увеличение скорости вращения шпинделя с 10 до 100 об/мин не влияло на вязкость растворов. Это характерно для идеальных жидкостей. Пленки, отлитые на горизонтальной поверхности целлофана из 10 % толуольного раствора, характеризовались меньшей прочностью, чем экструдированные, но с большим удлинением при разрыве. Получение тонкостенных оболочек осуществляли методом макания форм в растворы. Определено влияние кратности маканий форм в растворы полимеров и концентрации растворов, толщины слоя и природы подложки на упруго-прочностные показатели пленок. Максимальная прочность и наибольшее относительное удлинение при разрыве оболочек достигнуты при трехкратном макании формы в раствор СтироТЭП-65 с концентрацией 19 % масс. Увеличение кратности погружений форм в раствор приводило к снижению разброса толщины оболочек. При большем увеличении диаметра форм зафиксировано проявление эффекта анизотропии свойств в продольном и поперечном сечении оболочек по причине ориентации макромолекул полимера по поперечному периметру оболочки. Подтверждено, что увеличение толщины оболочек приводило к снижению светопропускающей способности, определяемой с помощью блескомера ФБ-2 и Моно-Спектра СФ-56. Замечено снижение светопропускания при толщинах оболочек более 0,15 мм. Показано, что с увеличением длины волны светопропускание возрастало по экспоненциальной зависимости. Увеличение толщины оболочек СтироТЭП-65 от 0,14 до 0,19 мм приводило к незначительному снижению светопропускания в видимом и инфракрасном диапазоне длины волны от 450 до 750 нм. В результате разработана методика отлива оболочек, определена их оптимальная толщина, исходя из упруго-прочностных показателей, выявлен эффект анизотропии свойств оболочек в продольном и поперечном сечении.

© Седых В.А., Жучков А.В.,

Тарасова А.Л., Щербак Н.В., 2014

Summary. In the prevention of gastric diseases flexible optical fiber harness with camera and lighting after its extraction from the stomach is subjected to disassembly and continuous sterilization. Protection flexible optical fiber tourniquet, disposable and transparent sheath reduces the duration of the disassembly and sterilization. As the material for the shell of the recommended developed by the Voronezh branch of the FSUE "NIISK" high-styrene block copolymers Styrotep-65. The aim of this work was the development of technologies for films, protective shells of TEC and estimation of their technical parameters. As a benchmark comparison was tested extruded film Styrotep-65. The orientation of the macromolecules of the polymer along the sleeve during extraction provided the anisotropy of the properties of the film along and across the sleeves. In the study of properties of solutions of thermoplastic elastomer is established that the increase in solution viscosity provides greater film thickness in a single dunking them in forms. We investigated the effect of the concentration of a solution Styrotep-65 in toluene and the speed of rotation of a spindle of a Brookfield viscometer PV-E on their viscosity. With increasing concentration of the polymer solution with 19,0 to 26,8 % of the mass, the level of viscosity was increased from 104 to 330 MPa·S. In the interval of increasing the rotational speed of the spindle from 2.0 to 10.0 rpm viscosity solutions is not dependent on the concentration increased due to manifestations of thixotropy. A further increase in the speed of rotation of the spindle 10 to 100 rpm did not affect the viscosity of the solutions. This is true for ideal fluids. Film cast on a horizontal surface of the cellophane from a 10 % toluene solution, was characterized by lower strength than extruded, but with a large elongation at break. Determined the impact of the multiplicity of dipping forms in solution and polymer solution concentration, layer thickness and nature of the substrate on the elastic strength properties of the films. Determined the impact of the multiplicity of dipping forms in solution and polymer solution concentration, layer thickness and nature of the substrate on the elastic strength properties of the films. Maximum strength and the highest elongation at rupture of membranes achieved at three times the dunking form in solution Styrotep-65 with a concentration of 19 % of the mass. The increase in the number of dives forms in the solution was reduced scatter of shell thickness. Under higher magnification, the diameter of the fixed forms of the manifestation of the anisotropy of the properties in the longitudinal and transverse cross section of the membranes due to the orientation of the macromolecules of the polymer along the transverse perimeter of the shell. Confirmed that the increase in the shell thickness leads to a decrease of the translucent ability, measured by a gloss FB-2 and Mono-Spectrum SF-56. Noticed a decrease in light transmission when the thicknesses of the membranes more than 0.15 mm. It is shown that with increase of the wavelength of light grew exponentially. The increase in the thickness of the shells Styrotep-65 from 0.14 to 0.19 mm resulted in a slight decrease in light transmission in the visible and infrared wavelength range from 450 to 750 nm. In the method for casting membranes, determined their optimal thickness based on elastic-strength indicators, identified the effect of the anisotropy properties of the membranes in the longitudinal and transverse cross-section.

Ключевые слова: термоэластопласт, растворы, пленки, прочность, светопропускание.

Key words: the thermoplastic elastomer, solutions, film strength, light transmittance.

В настоящее время при профилактике желудочных заболеваний широко используются эндоскопы различного назначения. Важнейшим элементом эндоскопов является гибкий оптиковолокнистый жгут с камерой и подсветкой. После извлечения устройства из желудка он подвергается разборке и продолжительной стерилизации. Сокращение продолжительности подготовки жгутов является актуальным.

Одним из вариантов решения данной задачи является одевание на гибкий оптиковолокнистый жгут защитной, одноразовой и прозрачной оболочки.

В качестве материала пригодного для этой оболочки может быть рекомендован разработанный Воронежским филиалом ФГУП «НИИСК» высокостирольный блоксополимер СтироТЭП-65 [1-5]. Пленки данного блоксополимера характеризуются приемлемой прочностью, эластичностью и самое главное прозрачностью.

Целью работы являлась отработка технологий получения пленок, защитных оболочек из СтироТЭП-65 и оценка их технических показателей.

В качестве эталона сравнения испытывалась пленка СтироТЭП-65, полученная экструзией из расплава через плоскощелевую головку (таблица 1).

Продемонстрирован эффект анизотропии свойств пленки вдоль и поперек рукава, т.е. различие в прочности, удлинении при разрыве. Это объяснялось ориентацией макромолекул полимера вдоль рукава в процессе его вытяжки.

Известно, что с ростом концентрации растворов полимеров их вязкость повышалась. В свою очередь, увеличение вязкости растворов обеспечивает большую толщину пленки при однократном макании в них форм.

Исследовалось влияние концентрации раствора СтироТЭП-65 в толуоле и скорости вращения шпинделя (s62) вискозиметра Брукфильда PV-E на их вязкость. Подтверждено, что с ростом концентрации раствора полимера с 19,0 до 26,8 % масс. (в 1,4 раза) уровень вязкости увеличивался с 104 до 330 мПа·с (в 3,2 раза) (рисунок 1). Установлено, что с ростом скорости вращения шпинделя с 2,0 до 10,0 об/мин вязкость растворов независимо от концентрации повышалась.

Упруго-прочностные показатели экструдированной пленки СтироТЭП-65 вдоль и поперек рукава (толщина 0,03 - 0,05 мм)

Толщина, мм	Направление растяжения	Прочность при разрыве, f_p , МПа	Удлинение при разрыве:		Остаточное удлинение после разрыва:	
			относительное $E_p, \%$	приведенное E_p/f_p	относительное $E_{ост}, \%$	приведенное $E_{ост}/E_p$
0,04 - 0,05	вдоль	63,1	73	1,6	13	0,17
0,03 - 0,04	поперек	22,3	136	6,0	20	0,15

Это объяснялось проявлением тиксотропии за счет эффекта структурной вязкости раствора полимера. Следовательно, при медленном извлечении форм слои растворов будут удержи-

ваться на их поверхности. Дальнейшее увеличение скорости вращения шпинделя с 10 до 100 об/мин не влияло на вязкость растворов, что характерно для идеальных жидкостей.

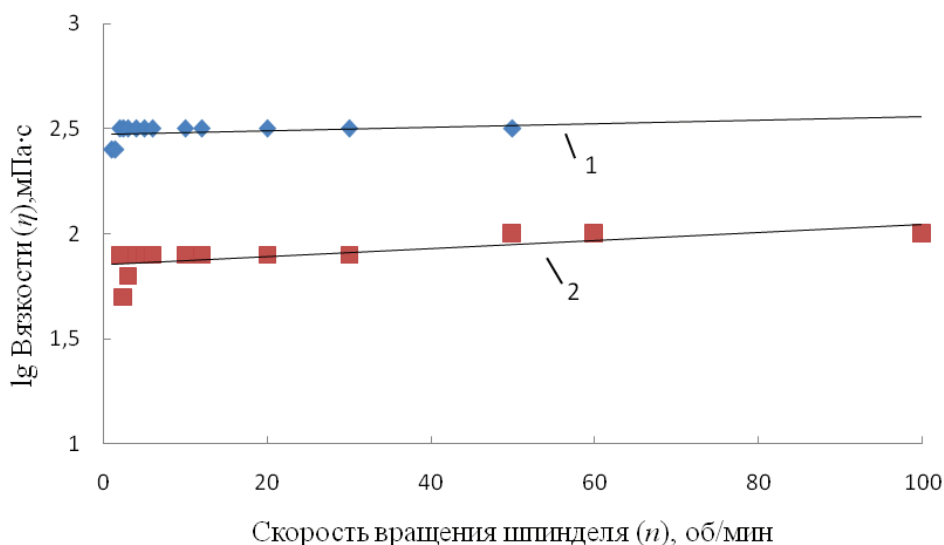


Рисунок 1. Влияние концентрации растворов СтироТЭП-65 и скорости вращения шпинделя вискозиметра на их вязкость

Концентрация растворов: 1) 26,8 % масс. $\lg \eta = 0,000 \cdot n + 2,5$; 2) 19,0 % масс. $\lg \eta = 0,001 \cdot n + 1,9$.

Была разработана методика отлива полимерных пленок и оболочек из растворов. Пленки, отлитые на горизонтальной поверхности натянутого целлофана из 10 % толуольного раствора характеризовались меньшей прочностью, чем экструдированные, но с большим относительным и остаточным удлинением при разрыве (таблица 2).

Получение тонкостенных оболочек осуществляли методом макания форм в растворы по аналогии получения хирургических перчаток и напальчников.

В раствор погружали 2-3 раза пробирки из стекла ($D = 20$ мм) или преформы ПЭТФ ($D = 30$ мм) в зависимости от толщины пленки. После каждого окунания с форм снимали стеклянной палочкой лишние капельки раствора. В промежутках между маканий слои раствора сушили на воздухе 10-15 мин. По завершению процедуры оставляли образцы под вытяжкой в перевернутом вертикальном положении при

температуре 20 °С на 24 ч. Далее пробирки с полимерной оболочкой выдерживали в изо-пропиловом спирте на 24 ч, а затем извлекали из спирта для просушки на 10-15 мин и вручную снимали оболочки с форм.

Было произведено определение влияния толщины слоев, концентрации раствора блок-сополимера и природы подложки на упруго-прочностные показатели оболочек. Установлено, что кратность маканий форм в растворы полимеров и концентрация последних влияли на упруго-прочностные показатели полученных оболочек (таблица 3). Максимальная прочность и наибольшее относительное удлинение при разрыве оболочек достигнуты при трехкратном макании формы в раствор СтироТЭП-65 с концентрацией 19 % масс. Повышение прочности и относительного удлинения при разрыве оболочек, полученных из разбавленных растворов, объяснялось снижением разброса их толщины.

Упруго-прочностные показатели пленок (толщина 0,15 - 0,18 мм) СтироТЭП-65 отлитых на целлофане из 10 % го раствора толуола

Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве:		Остаточное удлинение после разрыва:	
	относительное $E_p, \%$	приведенное E_p/f_p	относительное $E_{ocm}, \%$	приведенное E_{ocm}/E_p
17,9	717	40,1	77	0,11

Увеличение кратности погружений форм в раствор приводила к снижению разброса толщины оболочек, т.к. происходило «залечивание» дефектов пленок.

При большем увеличении диаметра форм зафиксировано проявление эффекта анизотропии свойств в продольном и поперечном сечении оболочек (таблица 4). Это объяснялось ориентацией макромолекул полимера по поперечному периметру оболочки в результате затрудненной усадки при улетучивании растворителя.

Изучили светопропускающую способность оболочек СтироТЭП-65. Подтверждено, что увеличение толщины оболочек приводило к снижению светопропускающей способности (таблица 5), определяемой косвенным методом с помощью блескомера фотоэлектрического ФБ-2. Заметное снижение светопропускания выявлено при толщинах оболочек более 0,15 мм. Более детальное изучение светопропускания пленок было проведено на Моно-Спектре СФ-56.

Влияние кратности маканий стеклянных форм и концентрации раствора на упруго-прочностные показатели оболочек СтироТЭП-65

Толщина, мм	Количество маканий	Прочность при раз- рыве f_p , МПа	Удлинение при разрыве:		Остаточное удлинение после разрыва:	
			относительное $E_p, \%$	приведенное E_p/f_p	относительное $E_{ocm}, \%$	приведенное E_{ocm}/E_p
26,8 % масс. раствор в толуоле						
0,04-0,05	1	15,6	433	27,7	91	0,21
0,12-0,19	2	6,4	190	29,7	36	0,19
0,24-0,28	3	9,4	227	24,1	60	0,26
19,0 % масс. раствор в толуола						
0,06-0,08	2	11,6	175	15,1	21	0,12
0,09-0,11	3	21,4	437	20,4	103	0,24

Влияние направления растяжения на упруго-прочностные показатели оболочек СтироТЭП-65 отлитых на ПЭТФ преформу из 19 % го раствора в толуоле (двух кратное макание)

Толщина, мм	Направление растяжения образца	Прочность при разрыве f_p , МПа	Удлинение при разрыве:		Остаточное удлинение после разрыва:	
			относительное $E_p, \%$	приведенное E_p/f_p	относительное $E_{ocm}, \%$	приведенное E_{ocm}/E_p
0,10-0,18	вдоль	4,4	280	63,7	59	0,21
0,06-0,08	поперек	6,5	180	27,7	36	0,20

Влияние толщины оболочек СтироТЭП-65 отлитых на стекле из 26,8 % масс. раствора в толуоле на их светопропускание

Толщина, мм	Количество маканий	Светопропускание (по белизне), мА
0,04	1	0,99
0,15	2	0,97
0,26	3	0,95

Показано, что с увеличением длины волны светопропускание возрастало по экспоненциальной зависимости.

Установлено, что увеличение толщины оболочек СтироТЭП-65 от 0,14 до 0,19 мм приводило к незначительному снижению светопропускания в видимом и инфракрасном диапазоне длины волны от 450 до 750 нм, т.е. не являлось лимитирующим фактором.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ашпина О. // The Chemical Journal. 2011. № 1 -2. С. 58-61.
- 2 Стиролюкс общая презентация [Электронный ресурс] // BASF в РФ. Режим доступа: <http://www.basf.ru> (25 марта 2013 г.).
- 3 Продукция. СтироТЭП-70 [Электронный ресурс] // Воронежский филиал ФГУП «НИИ синтетического каучука». Режим доступа: <http://www.niisk.vrn.ru> (25 марта 2013 г.).
- 4 Алексеев А.А., Лобанов А.В., Осипчик В.С., Глуховской В.С. и др. Свойства высокостирольного бутадиен-стирольного блок-сополимера // Пластические массы. 2013. № 3. С. 12-15.
- 5 Седых В.А., Карманова О.В., Москалёв А.С., Рамазанов С.Р. Изучение технических и технологических свойств СтироТЭП-65 // ВГУИТ. 2013. № 4. С. 175-178

Таким образом, разработана методика отлива оболочек для оптоволоконных жгутов эндоскопа многократным маканием форм разного диаметра в растворы СтироТЭП-65, определена оптимальная толщина оболочек по упруго-прочностным показателям и светопропусканию и выявлен эффект анизотропии свойств оболочек, полученных разными методами, в результате ориентации макромолекул.

REFERENCES

- 1 Ashpina O. The Chemical Journal, 2011, no. 1-2, pp. 58-61.
- 2 Styrolux General presentation. *BASF v RF*. [BASF in the Russian Federation]. Available at: <http://www.basf.ru> (Accessed 25 March 2013). (In Russ.).
- 3 Products. StiroTEP-70. *Voronezhskii filial FGUP "NII sinteticheskogo kauchuka"*. [Voronezh branch of the Federal state unitary enterprise "Research Institute of synthetic rubber"]. Available at: <http://www.niisk.vrn.ru> (Accessed 25 March 2013). (In Russ.).
- 4 Alekseev A.A., Lobanov A.C., Osipchik V.S., Glukhovskoi V.S. et al. Properties of high-styrene butadiene-styrene block copolymer. *Plasticheskie massy*. [Plastic masses], 2013, no. 3, pp. 12-15. (In Russ.).
- 5 Sedykh V.A., Karmanova O.V., Moskalev A.S., Ramazanov S.R. Study of the technical and technological properties of Startap-65. *Vestnik VGUIT*. [Bulletin of VSUET], 2013, no. 4, pp. 175-178. (In Russ.).