

Полиацеталь – полимер будущего

© Николаева³⁺ Ольга Алексеевна, Зенитова^{1*+} Любовь Андреевна,
Бакирова^{1*} Индира Наилевна и Абдуллин² Ильдар Шаукатович

¹ Кафедра "Технологии синтетического каучука"; ² Институт нефти, химии и нанотехнологии;

³ Кафедра "Инноватики в химической технологии". Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: (843) 231-42-51. E-mail: zenit@kstu.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: полиацеталь (полиформальдегид), металлозамещающие полимерные материалы.

Аннотация

В статье представлена общая информация по полиацеталю. Приведены примеры областей его применения в автомобилестроении, в подвижных элементах гидравлических систем. Описаны рынки производства и сбыта продукта полиацетала, перспективы их развития.

Введение

Общепризнанно, что уровень развития техники в значительной степени определяется наличием необходимых материалов. Наиболее наглядно это можно проследить на примере развития древних цивилизаций, когда изобретение или создание нового прогрессивного материала становилось толчком к развитию техники и цивилизации. Недаром технический уровень развития цивилизации характеризуют видом материала, позволявшего создавать в свое время наиболее передовые орудия и средства производства. Так, были каменный век, бронзовый век, железный век. Настоящее время многие ученые называют «век композиционных материалов».

Настоящее время отличается высокими темпами научно-технического прогресса. Бурное развитие современной техники требует все новых материалов с заранее заданными свойствами. Возникает потребность в материалах со сверхвысокой прочностью, твердостью, другими характеристиками и совместным сочетанием этих свойств. Вместе с тем, известны сотни тысяч различных некомпозиционных природных и искусственных материалов, которые уже не отвечают возрастающим требованиям. При этом открытие принципиально новых материалов происходит крайне редко. Поэтому основное и долгосрочное направление в разработке новых материалов сейчас состоит в создании материалов путем соединения различных уже известных материалов, то есть – в получении композиционных материалов [1].

В данной статье описываются свойства и особенности применения полиацетала, занимающего одно из ведущих мест среди технических конструкционных антифрикционных материалов.

1. Общие сведения

Полиформальдегид $(-H_2C-O-)_n$ – продукт полимеризации формальдегида с молекулярной массой 40-120 тыс., представляет собой твердое кристаллизующееся вещество белого цвета. Общее название всех полимеров этой группы – полиацетали. В группе полиацеталей представлены, как гомополимеры, так и сополимеры формальдегида, которые имеют схожие свойства, но отличаются технологией получения. Соплимеры полиформальдегида имеют большую термическую стабильность, чем гомополимеры, но меньшую температуру плавления: у сополимеров она составляет 164-172 °С, а у гомополимеров – 173-180 °С [2]. Путём сочетания полиформальдегида с наполнителями и другими целевыми добавками удалось добиться получения материалов, имеющих улучшенную формоустойчивость, повышенные физико-г. Казань. Республика Татарстан. Россия. _____ © Бутлеровские сообщения. 2014. Т.37. №3. _____ **1В**

механические, теплофизические и антифрикционные характеристики, пониженную горючесть, текучесть и усадку. Полиформальдегид даёт твёрдую глянцевую поверхность, хорошо окрашивается. Обладает высокой стойкостью к растрескиванию, химически стоек к органическим растворителям, щелочам и слабым кислотам. Сочетает стойкость к ударным нагрузкам с высокой твёрдостью и жёсткостью, имеет низкий коэффициент трения, износостоек, рекомендуется для точного литья. Марочный ассортимент полиацеталей на сегодняшний день включает в себя четыре типа материалов: основные марки (с высокой текучестью); модифицированные марки (имеют повышенную стойкость к истиранию и улучшенные антифрикционные качества); ударопрочные марки с высоким показателем удельной ударной вязкости (содержащие каучук); наполненные и армированные полиацетали.

В промышленности полиформальдегид перерабатывают методом экструзии и методом литья под давлением. При температуре выше 200 °С нестабилизированный полиформальдегид разлагается с выделением формальдегида. Во избежание негативных последствий этого явления не рекомендуется оставлять полиформальдегид при высоких температурах (например, в цилиндре литьевой машины) на длительное время. Для гомополимеров максимально допустимое время пребывания в цилиндре составляет 15 минут, для сополимеров 30 минут. Полиформальдегид является универсальным техническим полимером. Его используют во многих отраслях промышленности: в автомобилестроении, в электротехническом и электронном машиностроении. Полиформальдегид применяют для производства зубчатых колёс, шестерен, вкладышей подшипников, различных плёнок, деталей электробытовых приборов и игрушек [3].

2.1. Основные технические характеристики полиацеталей

Полиацеталь прост в механической обработке, обладает стойкостью к гидролизу и низким водопоглощением, механической прочностью, износостойкостью, термостабильностью, является физиологически инертным и может «самосмазываться». Прекрасные пружинящие характеристики позволяют изготавливать из полиформальдегида защелкивающиеся конструкции [4].

2.2. Практическое применение полиацеталей

Полиформальдегид (ПОМ, РОМ, полиацеталь, ацеталь) или polyoxymethylene (полиоксиметилен), является одним из пяти пластмасс общего машиностроения, часто встречается под названием "Гоночная сталь", является высоко кристаллическим полимером [5].

Идеальные технические характеристики полиацеталей являются хорошим подспорьем для любого производства. Как показано в таблице, полиацеталь обладает низким трением и стабильностью формы, стоек к слабым кислотам, автотопливу, щелочам, а также к чистящим веществам, благодаря чему его применение разрешено даже в медицине и пищевой промышленности, так как детали из него могут подвергаться дезинфекции и стерилизации [4].

2.3. Применение полиацеталей в автомобилестроении

В настоящее время в конструкции автомобилей применяются разнообразные полимеры: полиолефины, ПВХ, полистирол, фторопласты, полиметилакрилат, полиамиды, полиформальдегид, поликарбонат, стеклопластики, фенольные пластики, полиуретаны, этролы, аминокласты, волокниты, текстолиты и др. Самое главное преимущество пластиков в том, что они обладают комплексом свойств, необходимых для конкретной конструкционной детали. От того, насколько соответствует материал условиям эксплуатации, зависит надежность детали и, в конечном итоге, безопасность автомобиля, а также комфорт водителя и пассажиров.

По показателям долговременной прочности при растяжении и изгибе и по усталостной прочности полиацетали превосходят все другие термопласты, включая полиамиды, поликарбонаты. Теплостойкость при изгибе при высоких нагрузках у образцов из полиформальдегида выше, чем у других термопластов, включая полиамиды, а коэффициент трения по стали близок к этому показателю для полиамидов. Антифрикционные марки полиформальдегидов имеют коэффициент трения 0.15-0.20. Полиформальдегиды значительно превосходят поли-

амиды по водостойкости: при эксплуатации в водной среде механические свойства материалов изменяются незначительно. Эти материалы удачно сочетают хорошие электротехнические свойства с механической прочностью и водостойкостью.

Таблица. Технические характеристики полиацетала (полиформальдегида)

Наименование показателя	Ед.изм.	Значение
Плотность	г/см ³	1.41
Напряжение при растяжении	МПа (ASTM D 638, DIN EN ISO 527)	62
Удлинение при разрыве	% (ASTM D 638, DIN EN ISO 527)	30
Модуль упругости при растяжении	МПа (DIN EN ISO 527)	2700
Твердость	(вдавливания шарика по ISO 2039/1, Shore D: ASTM D2240, DIN 53 505 (d), DIN EN ISO 179 (Шарпи), кЖд/м ²)	145
Ударная прочность		без повреждений
Коэффициент трения	по стали 0 = 0.05 Н/мм.кв., v = 0.6 м/с	0.32
Предел текучести после 1000 часов под статической нагрузкой	МПа	40
Износостойкость	μ/км (ASTM D 792, DIN EN ISO 1183)	8.9
Теплопроводность	W/(K·m), (при 23 °C)	0.31
Удельная теплоемкость	J/(g·K), (при 23 °C)	1.5
Линейный коэффициент теплового расширения	(10-5 1/K) (ASTM D 696, DIN 53 483, IE-250)	10
Диэлектрическая постоянная	(106 Гц, ASTM D 150, DIN 7991, ASTM E)	3.5
Коэффициент диэлектрических потерь	(tan)(106 Гц, ASTM D 150, DIN 7991, ASTM E 831)	0.003
Объемное электрическое сопротивление	Ω·см (ASTM D 257, EC 93, DIN IEC 60093)	1014
Поверхностное сопротивление	Ω (ASTM D 149, DIN IEC 60093)	1014
Электрическая прочность	кВ/мм (DIN 53 481, IEC-243, VDE 0303 Teil 2)	>60
Водопоглощение в нормальных условиях	(23 °C/50% отн.влажность DIN EN ISO 62)	<0.3 %
Водопоглощение до насыщения	% (DIN EN ISO 62)	0.50

Все эти свойства позволяют применять полиформальдегиды в автомобильной промышленности (марки ПФ-Л-1, ПФ-Л-2, ПФ-Л-3. Из них изготавливают корпуса жиклёра омывателя, поводок пружины замка капота, кольца распорные, втулки, кулачки, поршни, толкатели, корпуса клапанов, детали карбюратора(муфты и др.), топливных насосов, трубопроводов, ручки дверей, переключатели.

Применение композитов в конструкции автомобиля позволяет уменьшить массу, что позволяет снизить расход топлива, улучшить эксплуатационные характеристики автомобиля, повысить его травмобезопасность и комфортабельность. В среднем в одном легковом автомобиле применяется 45 кг пластмасс, в перспективе предусматривается увеличение этого количества до 80-110 кг. В основном внедрение пластмасс в автомобиль происходит при разработке новых конструкций базовых моделей. Основным направлением расширения применения конструкционных полимеров в автомобилях является внедрение крупногабаритных наружных деталей кузова из композиционных полимерных материалов, обеспечивающих снижение массы и повышение долговечности за счёт коррозионной стойкости. Разработка высокопрочных композиционных материалов с полимерной матрицей и стеклянными, углеродными и другими волокнами позволила перейти к использованию их в нагруженных силовых деталях, таких как карданные валы, рессоры, обода колёс [7].

2.4. Применение полиацетала в подвижных элементах гидравлических систем

Из полиацетала изготавливают опорно-направляющие кольца, которые служат для центровки подвижного элемента гидравлической системы (штока или поршня) относительно неподвижного (корпуса цилиндра) в процессе возвратно-поступательного движения.

В недавнем прошлом эти детали изготавливали из чугуна, меди или латуни. В настоящее время большая часть промышленных предприятий стала использовать опорно-поступательные кольца, изготовленные из полиацетала (полиформальдегида). В технических изделиях данный материал имеет неоспоримые преимущества перед традиционно применяемыми металлами:

1. Высокая устойчивость полиформальдегида к воздействию агрессивных сред (кислот, щелочей, минеральных масел, водных эмульсий, бензина и др.) позволяет использовать опорно-направляющие кольца, изготовленные из этого материала в любых гидравлических и пневматических системах.
2. Срок эксплуатации технических изделий данного типа, выполненных из полиформальдегида, значительно повышается по сравнению с аналогами из чугуна, меди или латуни,

благодаря тому, что боковая нагрузка воспринимается по всей контактной площади детали. То, что в отличие от металлов, полиформальдегид не подвержен коррозии, также служит повышению долговечности изделий.

3. Стоимость полиацеталевых опорно-двигательных колец значительно ниже аналогичных металлических, что ведет к снижению себестоимости продукции и работ. Трудоемкость производства элементов гидравлического устройства снижается, следовательно, уменьшаются затраты на его обслуживание. Таким образом, применение деталей из данного материала становится экономически целесообразным.
4. Несомненным достоинством опорно-направляющих колец, выполненных из полиацетала, является высокая антифрикционность. Низкий коэффициент трения данного материала приводит к повышению износостойкости изделий. Это особенно важно там, где детали используются в системах с высокими нагрузками.
5. Установка или замена опорно-направляющих колец в пазе штока или цилиндра производится легко и быстро без использования дополнительного монтажного оборудования. Для установки на поршень его достаточно раздвинуть (в цилиндр сжать), установить в паз и отпустить.

3. Основные рынки производства и сбыта полиацетала, перспективы развития [8]

В 2010 году производственные мощности по полиформальдегиду во всем мире составили более 1300 тыс. тонн, также растет и потребление – 900 тыс. тонн в 2010 году, что на 2.3% больше по сравнению с 2009 годом.

На сегодняшний день основными странами и регионами экспорта полиформальдегида являются Южная Корея, Тайвань, США и Польша.

Также быстро растет потребление полиформальдегида и в Китае, где спрос превысил 300 тыс. тонн в 2009 году. Увеличивается объем производства таких высокотехнологичных государственных компаний, как *Shanghai Bluestar POM Factory* и *Yuntianhua Inc.*, с которыми тесно сотрудничает компания *Руспласт*.

Основные потребители полиформальдегида в Китае – области электротехнической промышленности и производства потребительских товаров, например, спрос электротехнической промышленности составляет 55% от общего объема спроса, производство потребительских товаров – 20%, 15% приходится на автомобильную промышленность, промышленное оборудование – 8%, другие области потребления – 2%. В то время, как во всем мире автомобилестроение и электротехническая промышленность являются двумя самыми крупными областями потребления полиформальдегида, электротехническая и автомобильная промышленность занимает по 23% каждая от общего объема потребления полиформальдегида, рынок потребительских товаров потребляет 21%, промышленность составляет 18% и 11% в других областях [9].

Крупнейшие поставщики и производители полиформальдегида:

1. *Ticona* (Германия). Самая крупная группа продукции в ассортименте технических пластмасс – полиацеталь (ПОМ), известный во всем мире под торговыми марками *Хостаформ*[®], *Целкон*[®].
2. *Korea Engineering Plastics* (Корея) – материал *KERITAL*[®]. В семействе марок *KERITAL* существуют различные типы материалов для самых разнообразных целей, например *KERITAL F20-03* (аналог ПФЛ-10), *F25-03* (аналог ПФЛ-16) и *F 30-03* (аналог ПФЛ-30).
3. *KOLON PLASTICS* – совместно с *Toray* (Япония) учредила компанию *KTP Industries Inc.*, представив рынку в 1988 году полиформальдегид под маркой *KOCETAL*[®].
4. *Yunnan Yuntianhua Co. Ltd.* (Китай) – занимается производством и продажей химических удобрений и химических материалов, а также входит в 100 самых сильных китайских химических предприятий и является одним из крупнейших производителей ПОМ (полиформальдегид, полиоксиметилен, ацеталь, полиметиленоксид, сополимеры формальдегида).

5. *China National Blue Star (Group) Co.* (Китай) – предлагает такую химическую продукцию как инженерные пластики ПБТ (полибутилентерефталат), ПОМ (ацеталь, полиформальдегид, полиоксиметилен, полиметиленоксид – высококристаллический термопластичный материал, сочетающий высокий модуль упругости при растяжении и изгибе с достаточно большой ударной вязкостью, хорошими антифрикционными характеристиками, высокой стойкостью по отношению к органическим растворителям, бренд BLUESTARCON).
6. Компания *ПК Поликомпозит* (Россия) – специализируется на разработке и крупнотоннажном производстве композиционных материалов на основе следующих базовых полимеров: полиамиды, полиолефины, полиацетали, полиэферы. Композиционные материалы компании *ПК Поликомпозит* выпускаются под общей торговой маркой "РИГАН".
7. *Malaysia's Polyplastics*

Общая мощность производства ПОМ в настоящее время оценивается на уровне выше 1.1 млн. т/год, причем на долю Азии приходится более чем 70% от общего числа. Азиатский регион в настоящее время насчитывает около 810000 тонн мощностей ПОМ, в соответствии с отраслевыми оценками.

Оптимистичный прогноз по росту спроса на инженерные пластики, в частности, в Китае – где развивается ведущий автомобильный рынок в мире – побудило недавний рост инвестиций в производственные мощности ПОМ. В течение следующих двух лет производство полиформальдегида в Азии возрастет еще на 280000 тонн, что приведет к повышению потенциала региона примерно на 35%. В 2013 году производство полиоксиметилена ПОМ возрастет ещё на 60 000 тонн – за счет запуска новой производственной линии *Kaifeng Longyu Chemical* в провинции Хенань в Китае, в результате общие мощности компании возрастут до 100000 тонн/год. Ещё одна новая производственная линия мощностью 45000 т/год в провинции Районг также должна вступить в строй во втором квартале следующего года. Компания уже производит 55000 т/год ПОМ. В Саудовской Аравии *IbnSina* планирует завершить строительство своей производственной линии мощностью 50000 т/год в Аль-Джубайль в следующем году. Крупнейший производитель полиацетала в мире *Malaysia's Polyplastics*, сейчас имеет общую мощность 213000 тонн/год. Ожидается увеличение производства ПОМ на 90000 тонн/год в начале 2014 года в Куантане, Малайзия, где в настоящее время насчитывает 33000 т/год. Компания также имеет производственные мощности по полиформальдегиду в Фудзи, Японии, Гаосюне на Тайване и в Наньтуну в Китае. Один из лидеров рынка высокотехнологичных марок полиацеталей (ПОМ) *Engineering Plastics* (Корея) также увеличивает мощность своего производства на 35000 т/год в Ульсане, что увеличивает общий объем производства ПОМ, торговой марки KERITAL® до 100000 т/год в первом квартале 2014 года.

Так же ожидается дополнительный рост производственных мощностей в Китае. С ростом производства полиформальдегида, ожидается рост его экспорта из Китая, торговые потоки могут измениться, поскольку страна является крупнейшим импортером ПОМ в Азии.

В 2011 году по официальным данным Китай импортировал около 211000 тонн ПОМ. Участники рынка также предупредили, что если внутреннее производство ПОМ станет слишком большим в Китае, страна может наложить антидемпинговые пошлины на импорт этого продукта.

При учёте избыточного производства в Азии и ослабевании спроса в Китае, цена на полиацеталь должны упасть. Китайская экономика замедляется, а экспорт – основной двигатель роста – в настоящее время серьезно пострадал от финансово-экономических проблем на Западе. Запланированные на ближайшие несколько месяцев остановки производственных линий ПОМ вряд ли помогут ужесточить спрос и поднять цены [10].

Выводы

С ускорением научно-технического прогресса композиционные материалы с использованием полиацетала (полиформальдегида) занимали и занимают всё большее место среди прочих материалов. Главное преимущество полимерных композиционных материалов по сравнению с традиционными материалами – это уникальное сочетание свойств, по комбинации некоторых качеств им нет равных. Исходя из этого, можно сделать вывод, что полиформальдегид, наравне с прочими полимерами, имеет большие перспективы применения во многих сферах народного хозяйства.

Благодарности

Работа выполнена при 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-Поликомполит».

Литература

- [1] <http://p-km.ru/>
- [2] Машков Ю.К. Конструкционные пластмассы и полимерные композиционные материалы: Учеб. пособие. ОмГТУ. **2002**.
- [3] <http://himneft.ru/>
- [4] <http://www.tokar77.ru/>
- [5] <http://www.rusplast.com/>
- [6] <http://www.himi.oglib.ru/>
- [7] С.В. Богодухов. Основы проектирования заготовок в автоматизированном машиностроении. М.: Машиностроение. **2009**.
- [8] <http://www.всеманжеты.рф/>
- [9] <http://www.rusplast.com/>
- [10] И.Н. Бакирова. Стажировка в Великобритании. Часть 2. Научные исследования университетов в области полимерных материалов. Вестник КГТУ. **2011**. №5. С.74 -80.