

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 677.052.494.02

ТУРАЕВ АБДУХОШИМ АБДУМУТАЛОВИЧ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛАСТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ФИБРОИНА ШЕЛКА И ПОЛИЭТИЛЕНА**

05.17.06 – Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Ташкент – 2010

Работа выполнена на кафедре «Физики» Ташкентского института текстильной и легкой промышленности

Научные руководители:

доктор химических наук

Каримов Закирджан

доктор технических наук, профессор

Хафизов Махмуджон Мамадалиевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Таджиходжаев Зокирходжа Абдусаттарович

кандидат технических наук

Абдуразаков Мухитдин

Ведущая организация:

Национальный университет Узбекистана
им. Мирзо Улугбека

Защита состоится « ____ » _____ 2010 г. в _____ часов на заседании специализированного совета Д 067.24.02. при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, ул. А.Навои, 32, телефон: 998-71-244-79-17, Факс: 998-71-244-79-17, E-mail: tashct@ishonch.uz

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ташкентского химико-технологического института.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2010 г.

**Учёный секретарь
специализированного совета,
доктор технических наук**

А.С. Ибодуллаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. При размотке шелка-сырца и производстве шелковых тканей, постоянно накапливается значительное количество самых разнообразных отходов. Это часть оболочки коконов (коконный сдир), внутренний слой (одонки), бракованные коконы и различные другие отходы, которые практически не утилизируются. Очевидно, что решение этой проблемы представляет существенное экономическое значение. Также очевидно, что в ходе ее решения могут возникнуть проблемы научного характера, поскольку основой всех отходов производства натурального шелка является полимер протеиновой природы - фиброин, обладающий специфическими свойствами и структурой. То обстоятельство, что фиброин не плавится и с большим трудом растворяется в ограниченном числе сложных, специфических растворителей, налагает серьезные ограничения на возможности его переработки. Одной из таких немногочисленных возможностей является получение отходов натурального шелка (ОНШ) в дисперсной физической форме (порошки, короткие фрагменты волокон) с перспективой дальнейшего их использования в различных полимерных материалах, где в качестве матричного полимера можно использовать различные пластичные (синтетические) полимеры. В результате открывается возможность создания материалов, где можно прогнозировать появление весьма ценных свойств, высоких физико-химических и механических характеристик, гигроскопичности и теплопроводности.

Перевод ОНШ в тонкодисперсное состояние может также заметно изменить его набухание в некоторых пластифицирующих системах, способствовать переходу в пластичное состояние и позволит формовать различного рода пластические массы на основе, как самого фиброина, так и его смесей с полимерами, набухающими или растворяющимися в тех же растворителях. Очевидно, что одной из основных задач при решении указанных проблем является нахождение эффективного способа измельчения ОНШ в условиях интенсивных воздействий (деформаций сдвига, сжатия и растяжения) как в виде гомополимера, так и в смесях с другими полимерами, а также в гомогенизирующих средах. В этом плане имеются ссылки на использование для указанных целей типа роторных диспергаторов, где реализуется комплекс указанных выше силовых воздействий на разрушаемые материалы.

Вполне очевидно, что необходимы детальные исследования процессов, происходящих при диспергировании ОНШ, их соизмельчении с другими полимерами и в средах, вызывающих набухание (растворение), детальная оценка структурных изменений в этих полимерных веществах и их свойств. Не менее важно оценить структурные и физико-химические характеристики полученных материалов и их свойства, а также определить возможные области использования. В целом вышеуказанные свидетельства об **актуальности** решаемой проблемы с позицией технических наук, охватывающих вопросы переработки полимеров.

Степень изученности проблемы. В 80-е годы Н.С. Епиколопов с стр. предложили новый высоко-эффективный способ измельчения различных поли-

мерных материалов до тонкодисперсного состояния, состоящий в одновременном воздействии на него давления и сдвиговых деформации в сочетании с повышенной температурой. Имеется информация о том, что данный метод может быть использован для диспергирования таких нативных полимеров, как древесина и другие целлюлозосодержащие материалы, шелк, шерсть, а также их смесей с синтетическими полимерами. Однако здесь еще остается целый ряд проблем, имеющих как научное, так и прикладное значение, связанных с влиянием структуры исходных полимеров, их соотношения и условий измельчения на характеристики конечных продуктов. Для нас особый интерес представляет исследование процесса измельчения натурального шелка и ОНШ, а также их смесей с различными синтетическими полимерами и получение на основе пластических и волокнистых материалов.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР ТИТЛП по теме: «Освоение безотходной экологически чистой технологии утилизации отходов легкой промышленности и организации выпуска материалов для промежуточных деталей обуви и одежды на базе Ассоциации Узбекчармпойабзал» (№ И-01-62).

Цель исследования заключается в разработке способа получения пластических материалов на основе отходов фиброина натурального шелка путем соизмельчения их с синтетическими полимерами и изучении возможности практического использования полученных материалов в обувной промышленности.

Задачи исследования. Для достижения сформулированной цели решались следующие задачи:

- изучение структуры и свойств натурального шелка, подвергнутого диспергированному измельчению и термообработке;
- изучение совместного измельчения волокон натурального шелка с синтетическими полимерами (полиэтиленом, полиакрилонитрилом) и их физико-химических, механических и реологических свойств;
- получение пластических и волокнистых материалов на основе фиброина и его смесей с синтетическими полимерами;
- теоретический анализ двухкомпонентного материала с упруго-вязкими и пластичными свойствами.
- разработка технологической схемы получения термопластических материалов на основе волокнистых отходов натурального шелка с синтетическими полимерами.

Научная новизна. Впервые комплексом физических и физико-химических методов выявлены изменения структуры волокна натурального шелка в результате тепловой обработки; исследован процесс упруго - деформационного измельчения отходов натурального шелка (ОНШ) и смеси ОНШ с синтетическими полимерами. Установлены структурные особенности и физико-химические свойства ОНШ, подвергнутых измельчению, и материалы ОНШ/синтетические полимеры. Созданы пластические материалы на основе ОНШ, переведенных в пластическое состояние путем упруго - деформационного воздействия совместно с пластифицирующими добавками в различных средах. Разработана математиче-

ская модель, описывающая двухкомпонентные системы, полимеры типа ОНШ – полиолефины, при различных свойствах их составляющих. Исследованы различные свойства растворов ОНШ в широком диапазоне концентраций.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Полученные многочисленные результаты являются важной научной предпосылкой для создания технологии получения эффективного пластического материала с заданными и наилучшими эксплуатационными свойствами на основе фиброина шелка и полиэтилена, а также более дешевого и доступного сырья – отходов натурального шелка. Разработаны нетканые пластические материалы на основе ОНШ, которые предлагаются для широкого использования в легкой промышленности (текстильная, обувная и т.д.).

Объект и предмет исследования. Основными объектами исследования являются волокнистые отходы натурального шелка, содержащиеся биополимера фиброина. Также в работе используются синтетические полимеры – полиэтилен низкой плотности и полиакрилонитрил. Предметом исследований является проведение соизмельчения отходов натурального шелка с синтетическими полимерами и получение на их основе пластических и волокнистых материалов для использования в обувной промышленности.

Методы исследования. В работе используются роторный диспергатор, разработанный в Институте физической химии РАН, также ряд методов физической химии и структурного исследования: электронная и оптическая микроскопия, рентгенография, дифференциальный термический анализ, Реотест-2 и т.д.

Положения, выносимые на защиту:

- возможность получения ОНШ из смесей ОНШ с синтетическими полимерами в тонкодисперсных системах и создание из них различных пластических материалов;

- детальное изучение надмолекулярной структуры и некоторых свойств ОНШ, а также материалов на их основе до и после диспергирования;

- получение и исследование пластических материалов (шелкопласты) на основе ОНШ;

- теоретическая модель двухкомпонентных материалов при различных свойствах их составляющих.

Реализация результатов. На опытной установке Ташкентского института текстильной и легкой промышленности наработана опытная партия пластических материалов в количестве 500 кг для испытания в условиях Чирчикской детской обувной фабрики «КИБО», на частном предприятии «Гамбет-альфа». Результаты многолетних (2002 г., 2006-2008 гг.) испытаний, на указанных предприятиях, показали хорошую эффективность опытной партии предлагаемых материалов. Проведенные технико-экономические расчеты показывают, что экономический эффект от внедрения пластических материалов на одну пару обуви составляет более 150 сум.

Апробация работы. Основные положения диссертации и результаты исследований докладывались и обсуждались на Республиканской научной конференции “Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах” (Самарканд, 1992 г.); Республиканской научно-технической конференции «Меха-

ническая технология текстильных материалов» (Ташкент, 1992 г.); Республика илмий-амалий конференция «Ёшларнинг фандаги ютуқлари ишлаб чиқаришга» (Тошкент, 1992 й.); Республика илмий-амалий конференция «Туқимачилик, енгил ва матбаа саноатларининг замонавий технологиялари ва истикболли материаллари», Туқимачилик – 2005 (Тошкент, 2005 й.); ЎзМУнинг 90 йиллик юбилейига бағишланган илмий конференция (Тошкент, 2008 й.); Республиканской научно-технической конференции "Композиционные материалы: структура, свойства и применение" (Ташкент, 2008 г.); Научно-производственных конференциях профессорско-преподавательского состава ТИТЛП (Ташкент, 1992-2008 гг.).

Опубликованность результатов: По материалам диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 9 статей.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка использованной литературы, содержащей 102 наименований и приложений. Основное содержание изложено на 106 страницах, компьютерного набора текста, содержит 4 таблицы и 32 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, раскрываются цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, формулируются выносимые на защиту положения.

Первая глава, посвященная литературному обзору, состоит из четырех частей. Первая часть содержит формирование, некоторые структурные особенности и свойства натурального шелка; вторая – проблемы измельчения и соизмельчения твердых полимерных материалов по упруго-деформационному механизму; третья - термопласты, наполненные волокнами; а четвертая – проблемы перевода фиброина в раствор и получение волокнистых материалов фиброина с синтетическими полимерами.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования: ИК-спектроскопия, термогравиметрия, рентгенофазный и микроскопический анализ, определение вязкости, набухания и др.

В третьей главе приведены исследования структуры и физико-химических, механических свойств материалов, полученных на основе натурального шелка и некоторых синтетических полимеров.

Некоторые способы измельчения, например, ударное воздействие в шаровой мельнице, истирание с одновременным раздавливанием вызывают очень сильное нарушение структуры волокна. Поэтому представляло особый интерес оценить характер изменений структуры шелка при воздействии сдвиговых деформаций в роторном диспергаторе.

Выражаю искреннюю благодарность за помощь над диссертацией, кандидату физико-математических наук, доценту Мухтасимову Ф.Н.

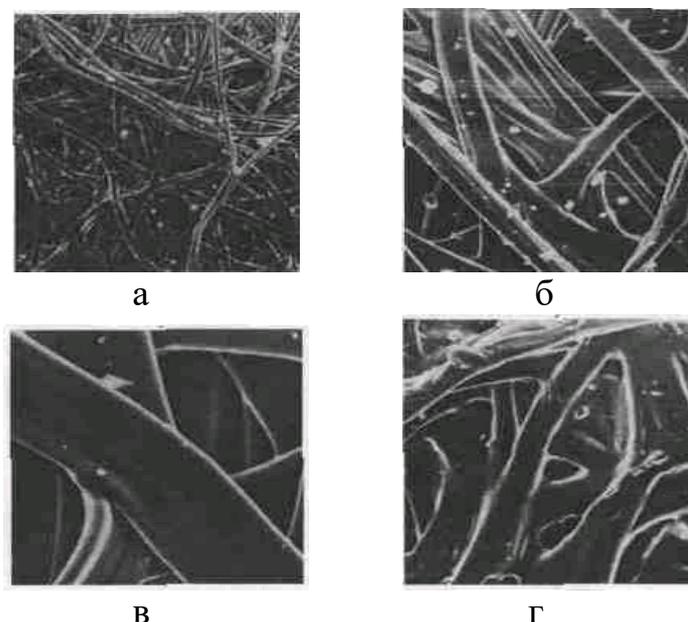
Измельчению подвергали как волокна натурального шелка, так и некоторые отходы шелкомотального производства. При описании принципа работы диспергатора отмечалось, что диспергируемое волокно (гранулы полимера) подается шнеком в зону измельчения, где оно предварительно сильно уплотняется. Ширина уплотненного слоя достигает 20 мм и располагается вблизи смотрового окна. Если двигатель продолжает работать, передний край уплотненного слоя интенсивно разрушается, образуя очень мелкие частицы, которые проваливаются в отверстие для разгрузки и выходят из диспергатора.

Образцы подвергнутых измельчению волокон и ОНШ были детально исследованы методами рентгенографии и микроскопии (оптической и сканирующей электронной микроскопией). Диспергирование приводит к заметным изменениям кристаллической структуры шелка. Прежде всего происходит снижение интенсивности дифракционного максимума при $2\Theta = 19,5$ и его заметное расширение. Такие изменения дифрактограммы свидетельствуют об аморфизации фиброина шелка (снижение СК), и уменьшении размеров кристаллитов. Отметим также исчезновение максимумов в области $2\Theta = 24-29^\circ$, что подтверждает эти заключения. После диспергирования в надмолекулярной структуре шелка происходят заметные изменения: торцы волокна, выглядят сильно расплюснутыми, обнаруживается сдавливание, протяженные трещины, начинающиеся у концов фрагментов и распространяющиеся вглубь волокна. В диспергированных волокнах наблюдаются в заметном количестве очень мелкие частицы, размерами 1-2 мкм и даже меньше. Эти данные показывают, что упруго-деформационное измельчение волокон шелка в роторном диспергаторе приводит к глубоким изменениям морфологической и кристаллической структуры волокна.

Нами проведены исследования, оценивающие молекулярную и надмолекулярную структуру природного шелка при термообработке в широком интервале (от комнатной до температурного разложения). Для волокон, не подвергнутых термообработке, наблюдается гладкая однородная поверхность без заметных дефектов, складок, отслоений и т.п. Очевидно, в данном случае видна серициновая оболочка по длине нити достаточно равномерная по диаметру. Иногда можно видеть небольшие выемки диаметром, 1 мкм. Термообработка при 353 К до 1 часа не приводит к каким-либо изменениям структуры волокон. Незначительное количество поверхностных дефектов в виде продольных трещин появляется при нагреве до 2 часов. Получасовая термообработка при 353 К структурных изменений шелка также не вызывает. После прогрева в течение до 2-х часов видны разрывы серицинового слоя, образования мелких капель, отслаивания оболочки (рис.1, а).

Прогрев до температуры 373 К приводит к потере 5 % массы шелка; до температуре 473 и 523 К - 8 % и 11 % соответственно. Значительная потеря массы шелка начинает проявляться при прогреве в интервале температур выше 523 К и 573 К. Потери массы в этом интервале достигают 20 %, а в интервале температур 573-673 К даже 20 %, то есть прогретый до 673 К кокон теряет до 50% своей массы. Эти данные согласуются с результатами рентгенографических и других структурных исследований (рис.1, б). На срезах коконов виден распад нити на элементарные волокна. Та же тенденция обнаруживается у волокон термообработанных при 393К и 417 К: отслоение серицина, разрывы связи между волокнами, множественные трещины,

наплывы от растекшихся капель серицина. Из этих данных, очевидно, что интенсивные потери в весе начинаются в области выше 570 К, а прогрев до 673К приводит к потере более 50% веса кокона. Далее идут процессы разложения шелка, термодеструкции и выделения летучих продуктов (рис.1, в, г).



а - поверхность кокона без термообработки; б - поверхность кокона при термообработке 353 К в течение 2 часов; в – поверхность кокона при термообработке 373 К в течение 1,5 часа; г - поверхность кокона при термообработке 413 К в течение 1,5 часов.

Рис.1. Электронно-микроскопические снимки кокона (тетрагибрид 4) натурального шёлка после термообработки

Исследования образцов методами ДТА и ТГА показали следующее. В области температур от 323 К до 673 К на кривых ДТА и ТГА обнаруживается несколько максимумов. В области до 373 К (примерно 353 К) наблюдается эндоэффект, который вероятно обусловлен десорбцией влаги из волокна шелка (кочона). Выше 473 К можно видеть ряд экзотермических эффектов на ДТА, которые соответствуют заметным потерям в весе. Интересно отметить, что исходные волокна имеют 2 пика при 573 и 673 К. Волокно после термообработки дает кривую ДТА без пика 693 К. Можно предполагать, что термообработка вызывает заметную химическую деструкцию серициновой фазы. С дальнейшим повышением температуры происходит разрушение волокон и их обуглероживание.

Рентгенографические исследования свидетельствуют, что при нагреве до ~ 373 - 393 К заметных изменений кристаллическая структура фиброина шелка не претерпевает. Рост температуры до 573 К начинает вызывать необратимую термодеструкцию белка, сопровождающуюся интенсивным пожелтением, а затем и почернением волокон и потерей веса. Одновременно происходит снижение интенсивности рефлексов фиброина, а затем, их полное исчезновение. Идет процесс обуглевания шелка с появлением соответствующих рефлексов.

Результаты ИК-спектроскопии хорошо коррелируют с рентгенографическими данными. В спектрах волокна шелка имеется интенсивная полоса поглощения в области 3350 см^{-1} , обусловленная образованием Н-связей между группами -ОН и -NH, полоса валентных колебаний СН и CH_2 групп ($2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$), полоса валентных колебаний карбоксила (C=O) при 1630 см^{-1} и ряд полос, обусловленных деформационными колебаниями -ОН, CH_2 и С-С в интервале $1000\text{-}1510\text{ см}^{-1}$. При повышении температуры до $413\text{-}423\text{ К}$ наблюдается некоторое усиление интенсивности полосы поглощения, обусловленной валентными колебаниями-ОН и - NH групп, включенных в водородную связь, в области $3300\text{-}3500\text{ см}^{-1}$. Эта полоса становится несколько уже и смещается в сторону меньших волновых чисел, что свидетельствует о повышении интенсивности Н- связей (очевидно из-за удаления сортированной влаги) и уменьшении количества разных типов Н- связей. Другие полосы ИК - спектра также становятся четче, что, вероятно, обусловлено ростом СК в этом интервале термообработки и соответствует данным рентгенографии.

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что в том диапазоне температурных воздействий, которые обычно используются в процессе измельчения (соизмельчения) природных волокон в роторном диспергаторе практически не происходит изменение молекулярной структуры и надмолекулярной организации фиброина шелкового волокна. Однако, повышение температуры термообработки выше указанных пределов может привести к необратимым изменениям всех структурных характеристик волокна шелка, и соответственно, его свойств ($513\text{-}523\text{ К}$).

После исследования измельчения в роторном диспергаторе волокон шелка представлял интерес осуществить этот процесс упруго-деформационного измельчения на смесях ОНШ с ПЭНП. При этом мы исходили из вполне обоснованного предположения о возможности расширения областей применения полиолефинов благодаря наполнению высокопрочными, достаточно модульными и термостойкими частицами шелка, обладающими к тому же высокой адгезией к синтетическим полимерам. Вполне очевидно, что с экономической точки зрения, безусловно, нецелесообразно использовать очень дорогое волокно натурального шелка, тогда как отходы (ОНШ), если бы их удалось превратить из комкообразной массы в тонкую дисперсию, могли быть успешно использованы для указанных целей. Эксперименты показали, что измельчение ОНШ в разных условиях, в том числе, в роторном диспергаторе, приводит к заметным нарушениям структуры волокна шелка. Исходя из этих соображений были проведены исследования в направлении определены возможности совместного измельчения различных ОНШ с синтетическими полимерами, что может позволить сразу получить смеси компонентов в виде тонкой дисперсии с необходимым размером частиц и массовым соотношением, путем воздействия сдвиговых деформаций в роторном диспергаторе. Уже отмечалась перспективность использования в качестве матричных полимеров полиолефинов; поэтому основным объектом исследований в этом плане был ПЭНП. Шелк брали в виде различных отходов, а также в виде коротких фрагментов волокна. Смеси нарезанных волокон шелка или ОНШ

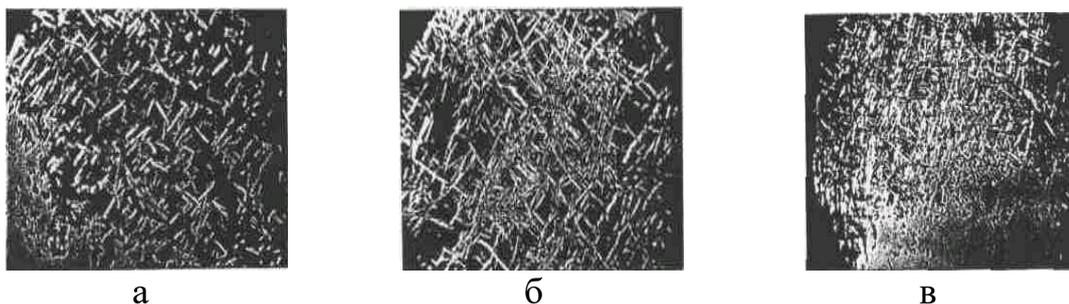
с гранулами ПЭНП помещали в камеру для смешения и нагревали при температуре 483 К до размягчения ПЭНП.

Следует отметить еще ряд, как нам кажется, важных моментов связанных с механизмом соизмельчения. Как уже было сказано, разрушение полимеров идет только на небольшом участке зоны разрушения, причем по всему сечению транспортного зазора, а не только в местах контактов полимера со стенкой камеры. Такое явление спонтанного разрушения достаточно твердого материала получило название «реологического взрыва». Когда полимерная матрица, содержащая распределенные в ней волокна, разрушается с образованием множественных микротрещин и оказывается на пути развивающейся микротрещины, фрагменты волокна также разрушаются на мелкие частицы. Нельзя не подчеркнуть тот факт, что прочность волокон намного выше, чем ПЭНП и все же, несмотря на это обстоятельство, они разрушаются и измельчаются до тонкодисперсного состояния в матрице полиолефина. Установлена возможность регулирования размеров (длина) частиц шелка за счет числа циклов упруго-деформационного измельчения. Был определен характер распределения длины частиц в зависимости от количества циклов.

Таким образом, проведена разработка и исследование процесса измельчения и соизмельчения шелка и его отходов (ОНШ) совместно с полиолефином. Способ позволяет получить частицы волокон шелка размерами в несколько мкм и достаточно узким распределением по длине. При этом основные структурные характеристики нативного шелка практически не изменяются. Эти частицы образуют гомогенную смесь с порошком ПЭНП, из которой можно формовать различные изделия. Однако, в случае необходимости такую смесь легко разделить на составляющие компоненты.

Из смесей ПЭНП/шелк различного состава (содержание шелка 3-70 %) и разным размерам частиц, полученных соизмельчением компонентов в роторном диспергаторе были изготовлены пленки путем прессования под давлением при температуре 423 К, 15 мин с последующей закалкой (охлаждение при 273 К). Структура таких пленок существенно зависит от размеров и содержания наполнителя. Если смесь прошла 1 цикл измельчения и частицы достаточно крупные (порядка 0,3 - 0,5 мм), однородное распределение частиц и гомогенная прозрачная структура пленки может быть получена при содержании наполнителя до 25 % масс. При большем количестве наполнителя в материале он образует в пленке крупные агрегаты, и она содержит большое количество пузырьков воздуха. Если размеры частиц более мелкие (2 цикла измельчения) гомогенная и прозрачная пленка может быть получена из материала, содержащей до 45 % масс волокна. Уменьшение размеров частиц до значений меньше 100 мкм позволяет ввести в пленку до 70 % масс волокна шелка без нарушений однородности пленки и образования воздушных пузырьков. Все сказанное подтверждается микрофотографированием пленок в поляризованном свете, что облегчает наблюдение волокон шелка из-за их сильной анизотропии. Во всех образцах соотношение ПЭНП/шелк составляет 70:30 % масс., но размеры частиц были различны т.к. смеси подвергали одному, двум и трем циклам измельчения, соответственно (рис.2 а, б, в). Видно, что с уменьшением частиц

шелка заметно уменьшается их агрегация в пленке, а они распределяются в матрице более равномерно.



а – после одного цикла; б - после второго цикла; в - после третьего цикла.

Рис.2. Микрофотография пленки, полученной горячим прессованием порошкового материала 70 масс. ч. ПЭНП и 30 масс. ч. шелка в роторном диспергаторе при различном цикле переработки

Термостойкость полученных композиционных пленок определялась на дериватографе МГМ методом ТГА при скорости нагрева 5 °С/мин. Сравнение полученных кривых позволяет заключить, что с увеличением содержания шелка в композиции ее термостойкость заметно возрастает. Так например, при 673 К образец с содержанием наполнителя 3 % масс теряет примерно 50 % масс, а с содержанием 30 % масс - 25 %. Показано, что введение примерно 30 % масс волокна шелка приводит к повышению модуля упругости композита более чем в 3-4 раз по сравнению с ПЭНП. Можно отметить, что для композиций, полученных путем одного смешения, наблюдается определенный разброс значений всех измеренных физико-механических показателей (модуль упругости, относительное удлинение, разрушающее напряжение), что, по-видимому, обусловлено заметной неоднородностью структуры пленок.

Реологические характеристики водных растворов ОНШ дают все основания классифицировать эти системы как проявляющим в определенных условиях (концентрация полимера, температура и т.д.) способность к переходу в мезофазу, т.е. жидкокристаллические свойства. Анализ реограмм 17,1%-ного водного раствора ОНШ в интервале температурах от 293 до 363 К позволяет заключить, что форма кривых течения при разных температурах однотипна и более стабильна по сравнению с реограммами 15 %-ных растворов. С возникновением анизотропии образуются высокоупорядоченные области, разделенные неупорядоченными зонами, в которых существуют зацепления. По мере увеличения концентрации размеры упорядоченных областей возрастают за счет уменьшения неупорядоченных областей. Исчезновение областей с зацеплениями в сочетании с легкостью ориентации упорядоченных областей в направлении потока может обусловить менее резко выраженное неньютоновское течение анизотропных растворов. Полученные результаты свидетельствуют, что исследуемые системы (как сама ОНШ, так и все ее растворы) являются высокоструктурированными системами с различной прочностью и ориентированностью надмолекулярных образований.

В четвертой главе приводятся результаты экспериментального исследования пластических материалов на основе фиброина отходов натурального шелка и их смесей с полиакрилонитрилом.

Опыты были проведены на чистом фиброине в виде фрагментов натурального шелка по его растворению в смеси $H_2O:NaCNS$. Все компоненты смешивали в стеклянной емкости в соотношении фиброин $NaCNS:H_2O = 1,0:1,0:0,36$ и загружали в диспергатор через бункер. Оттуда смесь поступала в камеру с тремя температурными зонами загрузки (293 К), компрессии (313 К) и диспергирования (323 К). Здесь она перемешивалась, прогревалась и поступала под давлением в зазор камеры диспергирования, где подвергалась воздействию сдвиговых деформаций 10-15 мин. После охлаждения до комнатной температуры раствор затвердевает в достаточно прочную и пластичную массу. Последующие эксперименты показали, что полнота растворения фиброина существенно зависит от его предварительного набухания в воде. Если произошло интенсивное набухание, а затем к набухшим волокнам добавить $NaCNS$ и эту смесь подвергнуть измельчению в роторном диспергаторе, происходит практически полное растворение волокна и в смеси наблюдаются только мелкие кристаллики и пузырьки воздуха. Многие особенности структуры и свойств пластических материалов существенно зависят также от количества $NaCNS$ в системе. Чем ниже содержание соли, тем больше количество не растворившегося волокна в смеси.

Наконец еще один фактор существенно влияет на структурные особенности пластического материала - содержание воды в системе. При низких содержаниях воды (0,10 %-0,15 %) в пластическом материале после диспергирования можно видеть довольно много частиц шелка и кристалликов $NaCNS$. Проведенные эксперименты однозначно показали, что измельчение в роторном диспергаторе смесей шелка, $NaCNS$ и H_2O в пределах $1:(0,6:2,0):(0,1:0,8)$ при температурах 313:323 К позволяет получать вполне устойчивые прозрачные смеси, обладающие различной вязкостью.

Проведено исследование в целях получения материалов из смесей шелка и ПАН путем соизмельчения в роторном диспергаторе с добавлением $ZnCl_2$ и H_2O . Опыты показали, что при увеличении содержания ПАН в материале свыше 20 % масс смесь приобретает гетерогенную структуру, которую удастся гомогенизировать, повысив температуру в зоне смешения до 223 К и измельчения до 233 К. При этом можно получить пластический материал с содержанием ПАН до 50 % и одновременно снизить содержание $ZnCl_2$ в материале в 2 раза при сохранении ее гомогенности. Как и в случае смеси с $NaCNS$, существенное значение в формировании структуры и свойств композиции имеет содержание в ней воды. Наиболее однородные материалы получены при содержании воды 60 - 180 мл. Когда содержание воды меньше 50 мл, в пленке наблюдается значительное количество нерастворенных волокон ПАН. Избыток воды (более 180 мл) приводит к ее выжиманию из материала и накоплению в 1-й зоне диспергатора. Это явление уже описано нами ранее. Структура при этом становится также очень неоднородной с включением волокон и их агрегатов.

Таким образом, показана возможность получения материалов типа полимер-полимер (шелк-ПАН) путем их совместного измельчения в роторном диспергаторе с добавкой $ZnCl_2 \cdot H_2O$ или $NaCNS + H_2O$ с полным расходом реагентов и низкими энергозатратами.

При хранении или изменении соотношения компонентов, некоторые пластические материалы оказались нестабильными. Наиболее стабильной была композиция с соотношением компонентов ОНШ: $NaCNS : H_2O$ (1:0,75:0,37). Поэтому более детально были изучены некоторые ее структурные характеристики непосредственно после измельчения в роторном диспергаторе и через различные интервалы времени после получения. Были проведены рентгенографические и микроскопические исследования композиций, механических смесей, не подвергнутых измельчению и отдельных компонентов.

Фиброин характеризуется двумя дифракционными экваториальными максимумами при $2\Theta = 20^\circ$ и 14° . Кристаллический порошок $NaCNS$ характеризуется несколькими пиками: наиболее характерны максимумы в области $2\Theta = 25 - 33^\circ$. На дифрактограмме механической смеси, не подвергнутой измельчению наблюдаются максимумы, характерные как для $NaCNS$, так и для фиброина, но заметно менее интенсивные, поскольку в системе имеется вода. Дифрактограмма образца после измельчения (через час) представляет собой практически прямую линию без пиков, т.е. система полностью аморфизуется и гомогенизируется. Хранение образца в течении 6 месяцев не влияет на его рентгенограмму и структуру, которая соответствует картине рассеивания от вязкого раствора.

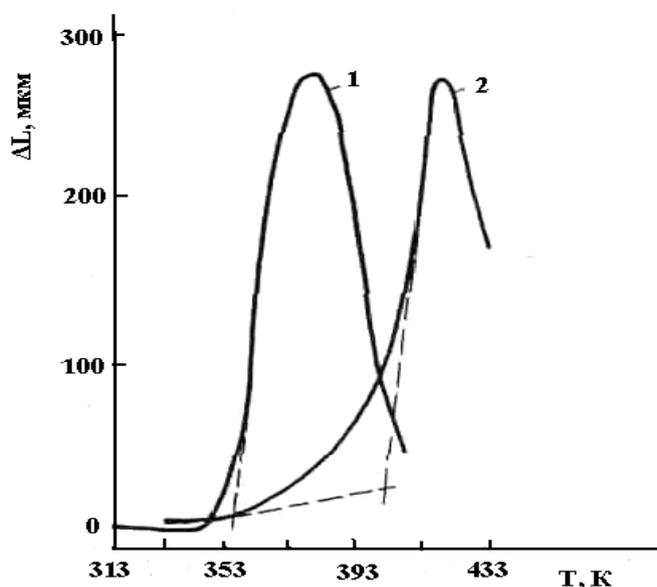
При изменении соотношения композитов в смеси (1:1,62:0,36) получается прозрачный однородный материал. При хранении этого образца и изменениях в нем появляются кристаллы. Чтобы стабилизировать подобный материал необходимо очень быстро охладить его до 273 К и хранить в таком состоянии или при более низких температурах. Однако даже непродолжительное хранение при 293 К вызывает кристаллизацию соли в виде разнообразных структур, что отчетливо наблюдается в поляризационном микроскопе. Структура полученного материала с изменением соотношения составляющих компонентов и изменением времени хранения остается оптически гомогенными.

В общей сложности, в процессе проведения этой работы было получено много различных вариантов композиции шелкопласт с разным соотношением компонентов, которые различались структурой и стабильностью. Безусловно, понятие шелкопласт охватывает достаточно широкий интервал структур и свойств и является в известной степени условным с этой точки зрения. Поведение смеси, содержащих наряду с шелком и ПАН, во многом сходно с поведением «шелкопласта», т.к. они вполне устойчивы в течении длительного времени, оптически гомогенны в проходящем свете, а в поляризованном не обнаруживают каких-либо кристаллических образований. Рентгенографические исследования этих систем не обнаруживают рефлексов, характерных для фиброина, ПАН или соли, т.е. система, представляет собой вполне гомогенный высококонцентрированный раствор фиброина и ПАН в $ZnCl_2 - H_2O$.

Была сделана попытка оценки молекулярной подвижности и релаксационных переходов в рассмотренных выше материалах методом РТЛ. У фиброина на

кривой высвечивания РТЛ обнаруживается низкотемпературный максимум при 140 К и слабый максимум в области положительных температур (320 - 350 К). У кристаллов NaCNS наблюдается слабый низкотемпературный максимум при 128 К и еще несколько слабых максимумов при температурах 290 и 320 К. Все эти максимумы обеих компонентов можно наблюдать на кривой РТЛ их механической смеси. Кривые РТЛ материала после измельчения резко отличаются от кривых чистых компонентов. При температурах 160-165 и 170-175 К наблюдаются интенсивные максимумы, наряду с которыми можно видеть более слабый, но широкий максимум при 240 К. Ни один из перечисленных выше максимумов «шелкопласта» не обнаруживается у последних компонентов смеси, тогда как их пики можно обнаружить на кривых РТЛ материала.

Данные РТЛ подтверждают заключение о глубокой гомогенизации структуры фиброина при измельчении его в системе NaCNS·H₂O приводящей к формированию материала со специфической структурой и свойствами, что вполне согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии и поляризационной микроскопии. Ряд образцов композиции шелкопласта был исследован ТМК на установке ТА-3000 фирмы НЕНЕГ. На рис.3 приведены кривые ТМК ($\Delta L=f(T)$) для пластического состава ФНШ: NaCNS: H₂O (1:0,75:0,37), полученного, в роторном диспергаторе (кривая 1) и также этого же материала, выдержанного при температуре 423 К в течение 15 минут (кривая 2).



1 - в роторном диспергаторе;
2 - тот же материал, выдержанный при 423 К в течение 15 минут.

Рис.3. Термомеханическая кривая пластического материала, полученного переработкой смеси ФНШ:(NaCNS):H₂O в соотношении компонентов 1:0,75:0,37, соответственно.

На ТМК наблюдается существенное изменение толщины образца в области 353-363 К, что характерно для аморфных полимеров в области температуры стеклования. Экстраполируя кривые ($\Delta l=f(T)$) получаем значение T_g=346 К. В дальнейшем при росте температуры свыше 383 К происходит снижение толщины

образца, поскольку он начинает течь. Если прогреть образец шелкопласта при 350 К T_g заметно повышается (до 408 К), что обусловлено удалением пластификатора и структурными изменениями.

Была поставлена задача провести теоретический анализ тонкодисперсного фиброинного волокна (ОНШ), подвергнутого измельчению в роторном диспергаторе и синтетических полимеров (прежде всего ПЭНП и др.). При этом рассматривали различные модели, где предполагались упругие, вязкоупругие и упруго – вязко - пластические свойства основных смесей. Очевидно, что такие подходы и результаты анализа могут быть в дальнейшем распространены на более сложные системы. Вариант, который нам предстоит проанализировать, является ли рассматриваемая комбинация моделей Максвелла-Фойгта и Кельвина - Томпсона. Поведение этой модели в основном описывается линейными дифференциальными уравнениями и имеет решение в квадратурах только в случае;

$$(V; p) = const \text{ или } X = const \quad (1)$$

Если исходить из $P_u \approx const$ или $P_s = const$, аналогично уравнению (1) имеем:

$$\begin{aligned} X_u &= \left\{ \frac{1}{C_u} + \frac{1}{C_{u_1}} \left[-1 - \exp - \frac{\eta_u}{C_{u_1}} \right] + \frac{t}{\eta_{u_2}} \right\} \\ X_s &= P \left\{ \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_{s_1}} \left[-1 - \exp - \frac{\eta_s}{C_{s_1}} \right] + \frac{t}{\eta_{s_2}} \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

Представляет интерес оценить влияние на нагрузку и характер ее перераспределения вязких (пластических) элементов, поскольку одной из основных цепей наполнения полиолефинов волокнами наполнителями, в частности, волокнами шелка преследует цель существенно уменьшить ползучесть синтетического полимера. Очевидно, что уменьшение η_s приводит к значительному повышению усилия, приходящегося на волокно и очень важно, чтобы перераспределение нагрузки не вызвало появления микротрещин на границе раздела фаз и разрушения композиции.

При мгновенном приложении нагрузки материал ведет себя как вполне упругое (Гуково) тело, а нагрузка на каждый из компонентов материала пропорциональна жесткости каждого элемента. По истечении определенного времени в материале происходит развитие классических и пластических деформаций. При этом суммарное напряжение остается постоянным, но происходит его перераспределение, в случае пластических деформаций по линейному закону (для пластических деформаций, те же явления происходят при релаксации материала). Характер указанных перераспределений зависит от жесткости и вязкости материалов, коэффициентов вязкости пластических элементов и времени. Чем выше жесткость того или иного компонента и меньше коэффициент вязкости, тем больше часть общей нагрузки перераспределяется

на этот компонент. Показано, что 95% вязких деформаций развивается в материале за время, не превышающие трех констант экспонента ($T \leq 3T = 3\eta_{1/c}$). Рассмотренные модели дают возможность более обоснованно прогнозировать возможность создания и оценки физико-механического поведения полимерных материалов на основе волокнистых наполнителей и полиолефинов.

В приложении представлены акт апробации полученных материалов, расчет экономической эффективности и технологический регламент на производство пластических материалов, доказывающие возможность их использования.

В заключении диссертации подведены итоги исследования и сформулированы основные выводы.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа состояния проблемы определены некоторые пути рационального использования отходов натурального шелка (ОНШ). Предложен метод упруго-деформационного измельчения ОНШ и его соизмельчения с синтетическими полимерами.

2. Исследован процесс измельчения ОНШ в роторном диспергаторе и соизмельчения волокон ОНШ с полиолефинами (ПЭНП) в плане оценки возможностей получения пластических материалов. Подобран оптимальный режим измельчения и соизмельчения. Показаны возможности получения частиц ОНШ размерами нескольких мкм и узким распределением по длине. В процессе соизмельчения получена гомогенная смесь частиц ОНШ с порошком ПЭНП. Подобранные режимы процесса позволяют избежать какой-либо деструкции полимерных компонентов, о чем свидетельствуют структурные исследования.

3. Получены полимерных материалов из смеси ОНШ и ПЭНП с содержанием ОНШ в интервале 3 - 70 % и разным размером частиц путем прессования смеси под давлением и 423 К. Изучена структура полученных материалов и определены их физико-механические показатели. При этом показано заметное повышение термостойкости получаемого материала с увеличением содержания шелка. Наблюдается резкое повышение модуля упругости композитов E_p (более чем в 4 раза) по сравнению с ПЭНП. Оптимальным решением для улучшения комплекса физико – механических характеристик материала является однократная переработка смеси ОНШ/ПЭНП в роторном диспергаторе.

4. Проведены исследования в целях получения пластического материала НШ и ПАН путем соизмельчения в роторном диспергаторе в системах $H_2O-NaCNS$. Определено оптимальное соотношение полимерных компонентов в материале, воды и температуры получения. (Содержание воды 60-180 мл, содержание ПАН до 50%, $T - 223-233$ К).

5. Определены реологические характеристики растворов ОНШ в широком диапазоне компонентов, температур и напряжений сдвига. Кривые зависимости от lgy от lgt свидетельствуют о высокой структурированности изученных систем с разной прочностью и ориентированностью надмолекулярных образований и их дефектностью. Эти системы проявляют в определенных условиях жидкокри-

сталлические свойства, выражающиеся в анизотропии вязкости, ее максимуму в области перехода в жидкокристаллическое состояние, и поведению вязкопластичности при малых напряжениях сдвига.

6. Изучены структурные особенности и свойства шелкопласта ОНШ и других материалов ОНШ. Показана структурная гомогенность указанных материалов, которая не меняется во времени, о чем свидетельствуют данные рентгеновской дифрактометрии, поляризационной микроскопии и РТЛ.

7. На основе проведенных исследований составлен технологический регламент на получение пластического материала на основе фиброина натурального шелка с его смесей с синтетическими полимерами. Установлена возможность применения полученных пластических материалов в обувной промышленности.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Дадаходжаев Х.У., Фаттахов М.А., Тураев Х.А., Мухтасимов Ф.Н. Способ водоподготовки для шелкомотальных фабрик // Шелк. - Ташкент, 1989. - №5. - С. 18-20.
2. Мухтасимов Ф.Н., Фаттахов М.А., Дадаходжаев Х.У., Тураев Х.А., Мирахмедова Р.Ю., Ибрагимова Ф. Предварительная обработка коконов в электрическом поле высокого напряжения // Шелк. - Ташкент, 1990. - №4. - С. 17-18.
3. Тураев Х.А., Мухтасимов Ф.Н., Исломов Б.Х., Мусаев Х.Н., Дусимова М. Зависимость вязкости от напряжения сдвига водных растворов композиции отходов натурального шелка // Шелк. - Ташкент, 1992. - №4. - С. 23-24.
4. Исламов Б.Х., Тураев Х.А., Мухтасимов Ф.Н. Шелковые отходы сырья для новых материалов // «Механическая технология текстильных материалов»: Тез. докл. Респ. научн. конф. -Ташкент, 1992. - С. 47.
5. Тураев Х.А., Исломов Б.Х., Дусимова М. Реологические свойства концентрированных растворов фиброина // «Ёшларнинг фандаги ютуклари ишлаб чиқаришга»: Тез. докл. Респ. конф. -Ташкент, 1992. - С. 117.
6. Тураев Х.А., Мухтасимов Ф.Н., Исломов Б.Х., Дусимова М. Исследование структуры натурального шелка и высококонцентрированных растворов на его основе методом радиолуминоценции // Тезисы докладов Республиканской научной конференции «Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах»: Тез. докл. Респ. научн. конф. часть 2. - Самарканд, 1992. - С. 64 - 65.
7. Исломов Б.Х., Тураев Х.А., Аскарлов М.А. Амортизация фиброина натурального шелка в условиях интенсивных силовых воздействий // Докл. АН РУз. – Ташкент, 1994. - №2. - С. 26 - 27.
8. Тураев Х.А., Мухтасимов Ф.Н., Муллажоновна Р.Ю., Дадаходжаев Х. О структуре композиционных волокон на основе ПАН и отходов натурального шелка // Ипак. - Ташкент, 1999. - №1. - С. 25 - 30.
9. Тураев Х.А., Мухтасимов Ф.Н., Дадаходжаев Х.У., Фаттахов М.А. Исследование влияния термообработки на структуру натурального шелка // Ипак. – Ташкент, 1999. - №2. - С. 30 - 33.

10. Мухтасимов Ф.Н., Жуманиязов К., Тураев Х.А. Поведение двухкомпонентного упруговязкопластического композита при его нагружении // Технология текстильной промышленности.- Иванова (Россия), 2001. -№2. -С. 20 - 23.
11. Мухтасимов Ф.Н., Тураев Х.А., Муллажонова Р.Ю., Дадаходжаев Х.У. Изменения структуры натурального шелка при термообработке // Проблемы текстиля. – Ташкент, 2003. - №2. - С. 62 - 65.
12. Астанкулова Н.А., Тураев Х.А., Муллажонова Р.Ю. Атлас матосидаги иплар уртасидаги узилишдаги кучларини урганиш // «Тукимачилик, энгил ва матбаа саноатларининг замонавий технологиялари ва истикболли материаллари»: Тез. докл. Респ. научн. конф. -Ташкент, 2005. - С. 113.
13. Тураев Х.А., Хафизов М.М. Структура термообработанного натурального шелка // ЎзМУнинг 90 йиллик юбилейига бағишланган илмий конференция: Маърузалар туплами. – Тошкент, 2008. - С. 33 - 36.
14. Тураев Х.А., Хафизов М.М. Пластические материалы на основе фиброи на и полиакрилонитрила // ЎзМУнинг 90 йиллик юбилейига бағишланган илмий конференция: Маърузалар туплами. – Тошкент, 2008. - С. 43 - 45.
15. Тураев Х.А., Хафизов М.М., Мухамедов Г.И. Структура и свойства композиционного материала, полученного на основе фиброина натурального шелка // Композиционные материалы. – Ташкент, 2008. -№3. -С. 15 - 18.
16. Тураев Х.А., Юсупов Д., Хафизов М.М., Таштанова М.Т., Мухамедов Г.И. Теоретический анализ тонкодисперсного композиционного материала, подвергнутого к измельчению при его нагружении // «Композиционные материалы: структура, свойства и применение»: Тез. докл. Респ. научн. – техн. конф. - Ташкент, 2008. - С. 54 - 55.
17. Тураев Х.А., Юсупов Д., Хафизов М.М., Мухамедов Г.И. Композиционные материалы из отходов производств // «Композиционные материалы: структура, свойства и применение»: Тез. докл. Респ. научн. – техн. конф. - Ташкент, 2008. - С. 85 - 87.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Тураев Абдухошим Абдумуталовичнинг 05.17.06 – «Пластик массалар ва шипапластиклар технологияси ва қайта ишлаш» ихтисослиги бўйича «Ипак фиброини ва полиэтилен асосидаги пластик материалларнинг тузилиши ва хоссалари» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч (энг муҳим) сўзлар: пластик материал, хосса, тузилиш, композиция, аралашма, майдалаш, термопласт.

Тадқиқот объектлари: табиий ипак, фиброин, полиэтилен, полиакрилонитрил, ипак чиқиндилари.

Ишнинг мақсади: табиий ипак толаси чиқиндиси фиброин билан зичлиги паст бўлган полиэтилен асосида пластик материал олиш технологиясини ишлаб чиқиш ва уларни энгил саноатда қўллаш ҳамда олинган материалларни тузилишини, физик-кимёвий ва механик хоссаларини тадқиқ қилиш.

Тадқиқот усули: оптик ва электрон микроскопия, инфрақизил - спектроскопия, бўқиш жараёни, рентгенфазали анализ, ДТА, реология, радиотермолюминесценция.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: Илк мартаба ипак фиброини ва полиэтилен, шунингдек арзон ва етарли тарзда мавжуд хом-ашё – табиий ипак чиқиндилари асосида белгиланган ва яхшиланган эксплуатацион хоссали пластик материаллар олиш технологияси ишлаб чиқарилган ҳамда кенг кўламда енгил саноатда (тўқимачилик, пойабзал ва ш.к.) қўллаш учун тавсия этилган.

Амалий аҳамияти: олинган пластик материални енгил саноатда (тўқимачилик, пойавзал ишлаб чиқаришда ва ҳ.) қўлланилиши мумкинлиги аниқланган.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: олинган илмий тадқиқот ишлари натижалари Чирчикдаги болалар пойавзал фабрикаси “КИБО”да ва хусусий корхона “Гамбет-алфа”да синовдан ўтказилди ва иқтисодий самарадорлик ҳар бир пойавзалдан 150 сўмдан юқори эканлиги аниқланди.

Қўлланиш (фойдаланиш) соҳаси: енгил саноатда (тўқимачилик, пойавзал ишлаб чиқаришда ва ҳ.к.).

РЕЗЮМЕ

диссертации Тураева Абдухошима Абдумуталовича на тему «Структура и свойства пластических материалов на основе фиброина шелка и полиэтилена» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков»

Ключевые слова: пластические материалы, свойства, структура, композиция, смесь, измельчения, термопласты.

Объекты исследования: натуральный шелк, фиброин, полиэтилен, полиакрилонитрил, отходы шелка.

Цель работы: разработка способов получения пластических материалов на основе отходов фиброина натурального шелка и полиэтилена низкой плотности при варьировании их содержания, изучение их структуры и физико-механических, химических свойств; изучение возможности практического использования полученных пластических материалов в легкой промышленности.

Метод исследования: оптическая и электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, набухание, рентгенофазный анализ, ДТА, реология, радиотермолюминесценция.

Полученные результаты и их новизна: впервые разработаны технологии получения пластического материала с заданными и наилучшими эксплуатационными свойствами на основе фиброина шелка и полиэтилена, а также более дешевого и доступного сырья – отходов натурального шелка, которые предлагаются для широкого использования в легкой промышленности (текстильная, обувная и т.д.).

Практическая значимость: полученные пластические материалы рекомендуются для использования в легкой промышленности в качестве материалов задников и подносков обуви, а также заготовок обуви с указанными деталями.

Степень внедрения и экономическая эффективность: проведенные испытания в условиях Чирчикской детской обувной фабрики «КИБО» и на частном предприятии «Гамбет-альфа» показали, что экономический эффект от внедрения пластических материалов на одну пару обуви составляет более 150 сум.

Область применения: в легкой промышленности (текстильная, обувная и т.д.).

RESUME

Thesis of Abdukhoshim Abdumutalovich Turaev on the scientific degree competition of the doctor of sciences philosophy in technology on speciality 05.17.06 – «Technology and conversion of plastics and glass-fibers», subject: «Structure and properties of plastic materials on base of silk fibroin and polyethylene»

Key words: the plastic material, characteristic, structure, composition, mixture, pulverizing.

Subjects of the inquiry: the natural silk, fibroin, polyethylene, polyacrylonitrile, waste of the silk.

Aim of the inquiry: the development ways receptions plastic material on base departure fibroin natural silk and polyethylene to low density at variation of their contents, study of their structure and physico-mechanical, chemical characteristic; the study of the possibility of the practical use got plastic material in light industry.

Method of inquiry: optical and electronic spectroscopy, IR- Spectroscopy, sorption, X-ray analysis, DSC and others.

The results achieved and their novelty: technologies of the reception of the plastic material is designed in the first with given and best working characteristic on base fibroin silk and polyethylene, as well as more cheap and available cheese - a departure of the natural silk, which are offered for broad use in light industry (textile, shoe and etc.).

Practical value: got plastic material are recommended for use of light industry.

Degree of embed and economic effecveness: called on test in condition Chirchikskoy baby shoe factory "KIBO" and on private enterprise "Gambet-alpha" have shown that economic effect from introduction plastic material on one footwear forms more than 150 bags.

Sphere of usage: in light industry (textile, shoe and etc.).

Соискатель