

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

С.И. Пахомов, И.П. Трифонова, В.А. Бурмистров

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Учебное пособие

Иваново 2010

УДК 678.02/05

Пахомов, С.И. Поливинилхлоридные композиции: учеб. пособие / С.И. Пахомов, И.П. Трифонова, В.А. Бурмистров; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2010.-104с.

Учебное пособие по технологии получения и переработки многокомпонентных композиций на основе поливинилхлорида содержит краткое теоретическое введение, информацию о различных марках ПВХ и основных компонентах поливинилхлоридных композиций.

Предназначено для студентов специальностей 240502 «Технология переработки пластических масс и эластомеров» и 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» направление 240100 «Химическая технология и биотехнология»

Таб.13. Ил.3. Библиогр.: 18

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

ФГУП «Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения» ФСБ России; кандидат технических наук Белокурова Г.Б. (ЗАО «Ивановоискож»)

© Пахомов С.И., Трифонова И.П.,
Бурмистров В.А., 2010
© Ивановский государственный химико-
технологический университет, 2010.

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилхлорид – один из самых крупнотоннажных синтетических полимеров, применяемых в различных областях народного хозяйства. На его основе получают как жесткие материалы (винипласты), используемые в строительстве, электротехнике, сельском хозяйстве, так и мягкие эластичные пластикаты, являющиеся основой искусственных кож, линолеума, отделочных, тентовых, изоляционных, переплетных материалов и т.д. Многообразие свойств поливинилхлоридных материалов достигается не столько различиями параметров самого полимера, его суспензионных, микросуспензионных, эмульсионных и массовых марок, сколько широчайшим кругом добавок как полимерного характера, так и низкомолекулярной природы. По числу компонентов в композициях поливинилхлорид может сравниться только с резиной. Но среди термопластов ему нет равных по этому показателю. Зачастую в смеси на основе ПВХ входят более десяти компонентов. Эта характерная черта поливинилхлоридных композиций обусловлена не только потребностями в материалах с разными эксплуатационными характеристиками, но и специфическими особенностями самого поливинилхлорида. Прежде всего, это достаточно низкие температуры начала разложения индивидуального ПВХ и особенный механизм его термической деградации. Первая особенность определяет необходимость использования пластификаторов, понижающих температуру переработки и эластифицирующих материал, тогда как вторая обуславливает потребность в многокомпонентных синергетических смесях термостабилизаторов и антиоксидантов.

Наряду с ними широко используются и другие функциональные присадки–смазки, наполнители, пигменты, антипирены, диспергаторы, технологические добавки и др., расширяющие области применения ПВХ и позволяющие рассматривать его как наиболее легко компаундируемый термопластичный полимер [1]. При этом вследствие многокомпонентности и многофункциональности добавок разработка ПВХ композиций может существенно осложниться, поскольку требует учета механизмов действия присадок, их возможного взаимного влияния и других аспектов формирования композиционных материалов. Этому и посвящено настоящее учебное пособие.

1. ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Поливинилхлорид – синтетический термопластичный полярный полимер. Продукт полимеризации винилхлорида. Твердое вещество белого цвета, получаемое полимеризацией винилхлорида в массе, суспензии или эмульсии. Обычное обозначение поливинилхлорида на российском рынке – ПВХ, но могут встречаться и другие обозначения: PVC (поливинилхлорид), PVC-P или FPVC (пластифицированный поливинилхлорид), PVC-U или RPVC, или U-PVC, или UPVC (непластифицированный поливинилхлорид), CPVC или PVC-C, или PVCC (хлорированный поливинилхлорид), HMW PVC (высокомолекулярный поливинилхлорид).

Строение. Поливинилхлорид является продуктом полимеризации винилхлорида, химическая формула которого $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. В процессе полимеризации образуются линейные слабоветвленные (разветвленность макромолекул составляет 2—5 на 1000 атомов углерода основной цепи) макромолекулы с элементарным звеном в виде плоского зигзага (Рис.1.1).

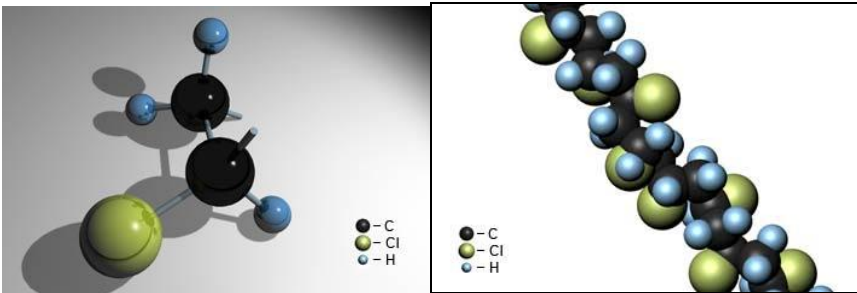


Рис. 1.1. Фрагмент молекулы ПВХ

Поливинилхлорид характеризуется очень широким молекулярно-массовым распределением (полидисперсностью). Степень полимеризации для различных фракций полимера одной и той же марки может изменяться в несколько десятков раз (от 100 до 2500). Поэтому на практике молекулярную массу поливинилхлорида часто характеризуют не ее числен-

ным значением, а константой Фикентчера K_{ϕ} , которую определяют по соотношению:

$$K_{\phi} = 1000k.$$

Значение k находят по уравнению: $\lg \eta_{\text{отн}} = [(75k^2C)/(1+1,5kC)] + kC$,

где $\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость при 25°C, C – концентрация поливинилхлорида в г/100мл растворителя (чаще всего циклогексанона или дихлорэтана). Величина K_{ϕ} практически постоянна для растворов поливинилхлорида различных концентраций, незначительно зависит от температуры измерения, однако сильно изменяется с природой растворителя.

Получение. Поливинилхлорид получают радикальной полимеризацией винилхлорида в присутствии пероксидных или азоинициаторов. В промышленных условиях полимеризацию осуществляют в основном в суспензии (в водной среде), а также в массе и в эмульсии. Марочный состав определяется способом получения ПВХ, а также величиной средней молекулярной массы полимера, характеризуемой константой Фикентчера K , которая у промышленных марок изменяется от 50 до 80.

Наибольшее применение в промышленности получил **суспензионный метод** получения поливинилхлорида. Суспензионная полимеризация осуществляется по периодической схеме. Винилхлорид, содержащий 0,02-0,05% по массе инициатора (например, ацилпероксиды, динитрил азоизомасляной кислоты), интенсивно перемешивают в водной среде, содержащей 0,02-0,05% по массе защитного коллоида (например, метилгидроксипропилцеллюлозы, поливинилового спирта). Смесь нагревают до 45-65°C (в зависимости от требуемой молекулярной массы поливинилхлорида) и заданную температуру поддерживают в узких пределах с целью получения однородного по молекулярной массе продукта. Полимеризация протекает в каплях винилхлорида. В ходе ее происходит некоторая агрегация частиц. В результате получают пористые гранулы поливинилхлорида размером 100-300 мкм. После падения давления в реакторе (степень превращения винилхлорида около 85-90%) удаляют непрореагировавший мономер, поливинилхлорид отфильтровывают, высушивают в токе горячего воздуха, просеивают через сита и расфасовывают. Полиме-

ризацию проводят в реакторах большого объема (до 200 м³). Производство полностью автоматизировано. Удельный расход винилхлорида – 1,03-1,05 т/т поливинилхлорида. Преимущества суспензионного способа: легкость отвода тепла реакции, высокая производительность, относительная чистота поливинилхлорида, хорошая совместимость его с компонентами при переработке, широкие возможности модификации свойств поливинилхлорида путем введения различных добавок и изменения параметров режима.

В *микросуспензионной полимеризации* используются анионные ПАВ, например, лаурилсульфат натрия в сочетании с длинноцепными спиртами. Диаметр получаемых частиц ПВХ варьируется в пределах 0,2-3 мкм. Частицы твердые и непористые в отличие от частиц ПВХ, полученных суспензионным методом.

Эмульсионная полимеризация осуществляется по периодической и непрерывной схемам. Используют растворимые в воде инициаторы (H₂O₂, персульфаты), а в качестве эмульгаторов – поверхностно-активные вещества (например, алкил- или арилсульфаты, сульфонаты). Радикалы зарождаются в водной фазе, содержащей до 0,5% по массе инициатора и до 3% эмульгатора. Затем полимеризация продолжается в мицеллах эмульгатора. При непрерывной технологии в реактор поступают водная фаза и винилхлорид. Полимеризация идет при 45-60°C и слабом перемешивании. Образующийся 40-50% латекс с размерами частиц поливинилхлорида 0,03-0,5 мкм отводится из нижней части реактора, где нет перемешивания. Степень превращения винилхлорида – 90-95%. При периодической технологии компоненты (водная фаза, винилхлорид, обычно некоторое количество латекса от предыдущих операций, так называемый затравочный латекс, и другие добавки) загружают в реактор и перемешивают во всем объеме. Полученный латекс после удаления винилхлорида высушивают в распылительных камерах и порошок поливинилхлорида просеивают. Хотя непрерывный процесс высокопроизводителен, преимущество часто отдается периодическому процессу для получения поливинилхлорида нужного гранулометрического состава, что очень важно

при его переработке. Эмульсионный поливинилхлорид значительно загрязнен вспомогательными веществами, вводимыми при полимеризации.

Полимеризация в массе происходит по периодической схеме в две ступени. На первой винилхлорид, содержащий 0,02-0,05% по массе инициатора, полимеризуют при интенсивном перемешивании до степени превращения около 10%. Получают тонкую взвесь частиц (зародышей) поливинилхлорида в мономере, которую переводят в реактор второй ступени. Сюда же вводят дополнительное количество мономера и инициатора и продолжают полимеризацию при медленном перемешивании и заданной температуре до степени превращения винилхлорида около 80%. На второй ступени происходит дальнейший рост частиц поливинилхлорида и их частичная агрегация (новых частиц не образуется). Получают пористые гранулы поливинилхлорида с размерами 100-300 мкм в зависимости от температуры и скорости перемешивания на первой ступени. Непрореагировавший винилхлорид удаляют. Поливинилхлорид продувают азотом и просеивают. Преимущества перед суспензионным способом: отсутствие стадий приготовления водной фазы, выделения и сушки поливинилхлорида, в результате уменьшаются капиталовложения, энергозатраты и расходы на обслуживание. Недостатки: затруднены отвод тепла реакции и борьба с коркообразованием на стенках аппаратуры, образующийся поливинилхлорид неоднороден по молекулярной массе; его термостойкость ниже, чем у поливинилхлорида, полученного суспензионным способом.

Условное обозначение суспензионного поливинилхлорида, выпускаемого в соответствии с ГОСТ 14332-78 и представляющего собой продукт суспензионной полимеризации винилхлорида, состоит из наименования продукта — ПВХ и следующих обозначений:

способа полимеризации – С (суспензионный);

нижнего предела диапазона величины константы Фикентчера К, которая характеризует его молекулярную массу К — первые две цифры;

показателя насыпной плотности в г/см³ – третья цифра: 0 – без данных; 1 – (0,30-0,40); 2 – (0,35-0,45); 3 – (0,40-0,50); 4 – (0,40-0,65); 5 – (0,45-0,55); 6 – (0,50-0,60); 7 – (0,55-0,65); 8 – (0,60-0,70); 9 – более 0,65;

показателя остатка после просева на сите с сеткой № 0063 в % – четвертая цифра: 0 – без данных; 1 – менее или равно 1; 2 – (1-10); 3 – (5-20); 4 – (10-50); 5 – (30-70); 6 – (50-90); 7 – (70-100); 8 – (80-100); 9 – (90-100);

применяемости суспензионного поливинилхлорида: Ж – переработка без пластификаторов (для жестких изделий); М – переработка с пластификаторами (для пластифицированных изделий); У – переработка с пластификаторами или без них (для жестких, полужестких или пластифицированных изделий).

После обозначения марки суспензионного поливинилхлорида указывают сорт и ГОСТ.

Пример условного обозначения суспензионного поливинилхлорида, полученного суспензионной полимеризацией, с величиной K от 70 до 73, насыпной плотностью от 0,45 до 0,55 г/см³, остатком после просева на сите с сеткой № 0063 – 90%, для изготовления пластифицированных изделий: ПВХ-С-7059-М ГОСТ 14332-78.

Условное обозначение эмульсионного поливинилхлорида, выпускаемого в соответствии с ГОСТ 14039-78 и представляющего собой продукт эмульсионной полимеризации винилхлорида, состоит из наименования продукта — ПВХ и следующих обозначений:

способа полимеризации — Е (эмульсионная); способа переработки через пасты (для пастообразующих марок) — П;

нижнего предела диапазона величины константы Фикентчера K , которая характеризует его молекулярную массу — первые две цифры;

показателя насыпной плотности — третья цифра: 0 — не нормируется, 5 — от 0,45 до 0,60 г/см³;

показателя остатка на сите с сеткой № 0063 — четвертая цифра: 0 — не нормируется; 2 — до 10%;

применяемости эмульсионного поливинилхлорида: М – для переработки в пластифицированные изделия; Ж – для переработки в жесткие изделия; С – для переработки через средневязкие пасты.

После обозначения марки эмульсионного поливинилхлорида указывают сорт и ГОСТ.

Пример условного обозначения эмульсионного поливинилхлорида, изготовленного по способу эмульсионной полимеризации, с величиной K от 70 до 73, насыпной плотностью от 0,45 до 0,60 г/см³, ненормируемым остатком на сите с сеткой № 0063, для переработки в пластифицированные изделия, высшего сорта: ПВХ-Е-7050-М, сорт высший ГОСТ 14039-78.

Пример условного обозначения эмульсионного поливинилхлорида, изготовленного по способу эмульсионной полимеризации, для переработки через пасты, с величиной K от 66 до 69, ненормируемой насыпной плотностью, остатком на сите с сеткой № 0063 – 5%, для переработки через средневязкие пасты, первого сорта: ПВХ-ЕП-6602-С, сорт 1 ГОСТ 14039-78.

Условное обозначение массового поливинилхлорида, выпускаемого в соответствии с ТУ 6-01-678-86 и представляющего собой продукт массовой (блочной) полимеризации винилхлорида, состоит из наименования продукта — ПВХ и следующих обозначений:

способа полимеризации – М (массовый);

нижнего предела диапазона величины константы Фикентчера K , которая характеризует его молекулярную массу K — первые две цифры;

показателя насыпной плотности в г/см³ – третья цифра: 0 – без данных; 1 – (0,30-0,40); 2 – (0,35-0,45); 3 – (0,40-0,50); 4 – (0,40-0,65); 5 – (0,45-0,55); 6 – (0,50-0,60); 7 – (0,55-0,65); 8 – (0,60-0,70); 9 – более 0,65;

показателя остатка после просева на сите с сеткой № 0063 в % – четвертая цифра: 0 – без данных; 1 – менее или равно 1; 2 – (1-10); 3 – (5-20); 4 – (10-50); 5 – (30-70); 6 – (50-90); 7 – (70-100); 8 – (80-100); 9 – (90-100);

применяемости массового поливинилхлорида: Ж – переработка без пластификаторов для жестких изделий методом экструзии (труб, пластин); У – переработка с пластификаторами или без них (для жестких, полужестких или пластифицированных изделий).

Свойства. Поливинилхлорид устойчив к действию влаги, кислот, щелочей, растворов солей, промышленных газов (например, NO_2 , Cl_2), бензина, керосина, жиров, спиртов. Нерастворим в собственном мономере. Ограниченно растворим в бензоле, ацетоне. Растворим в дихлорэтане, циклогексаноне, хлор- и нитробензоле. Физиологически безвреден. Чистый поливинилхлорид представляет собой роговидный материал, который трудно перерабатывается. Поэтому обычно его смешивают с пластификаторами. Свойства конечного продукта варьируются от жесткого до очень гибкого пластика в зависимости от процента добавленного пластификатора, который может достигать до 100% и более от массы полимера.

2. ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Жесткие продукты на основе поливинилхлорида называются **винипластами**. Винипласт - это жесткий ПВХ, который обладает достаточно высокой механической прочностью, значительными водо- и химстойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками (табл. 2.1).

К числу недостатков винипластов относятся низкая ударная прочность, небольшая морозостойкость ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) и невысокая температура эксплуатации (не выше $70\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$). Применяется в производстве листов, труб, профильных изделий, плит. Рецептура включает полимер, стабилизаторы, смазки, красители (пигменты), наполнители и некоторые специальные добавки. Для повышения ударной прочности используют модификаторы ударной вязкости. Перерабатывается в широкий ассортимент изделий методами экструзии, вальцевания, каландрования, прессованием (в виде сухих смесей) и литьем под давлением (в виде предварительно приготовленных гранул).

Таблица 2.1

Основные свойства винипласта

Плотность	1,35-1,43 г/см ³
Прочность при растяжении	40-70 МПа
Прочность при сжатии	60-160 МПа
Прочность при статическом изгибе	70-120 МПа
Относительное удлинение	5-40 %
Твердость по Бринеллю	110-160 МПа
Модуль упругости при растяжении	2600-4000 МПа
Удельная ударная вязкость для пластин толщиной 4 мм с надрезом	70-150 кДж/м ²
Теплопроводность	0,16 – 0,19 Вт/(м·К)
Удельная теплоемкость	1,05-2,14 кДж/(кг·К)
Температурный коэффициент линейного расширения	(50-80)10 ⁻⁶ °С ⁻¹
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°С	10 ¹⁴ -10 ¹⁵ Ом·см
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,01-0,02
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	3,1-3,5
Электрическая прочность при 20 °С	15-35 МВ/м
Водопоглощение за 24 ч при 20 °С	Не более 0,1 %

Мягкие продукты на основе поливинилхлорида называются *пластикатами*. Пластикат – это мягкий ПВХ, который обладает высокой эластичностью в широком диапазоне температур (от -60 до +100°С у наиболее термостойких марок, обычно от -40 до +80 °С в зависимости от содержания пластификатора), хорошими диэлектрическими характеристиками, высокой водо-, бензо- и маслостойкостью (табл.2.2).

Рецептура пластиката включает полимер, пластификаторы, стабилизаторы, смазки, красители (пигменты), наполнители и некоторые другие добавки. При получении пластиката в поливинилхлорид, помимо компонентов, используемых при получении винипласта, обязательно вво-

дят пластификатор (например, эфиры фталевой, фосфорной, себаценовой или адипиновой кислот, хлорированные парафины). Пластификатор существенно снижает температуру стеклования поливинилхлорида, что облегчает переработку композиции, снижает хрупкость материала и повышает его относительное удлинение. Однако одновременно снижаются прочностные и диэлектрические показатели, химическая стойкость. Недостатком пластификаторов является склонность пластификаторов к миграции и выпотеванию, а также возможность их экстрагирования жидкими средами, что ведет со временем к потере эластичности и ухудшению морозостойкости.

Таблица 2.2

Основные свойства пластика

Плотность	1,18-1,30 г/см ³
Прочность при растяжении	10-25 МПа
Прочность при сжатии	6-10 МПа
Прочность при статическом изгибе	4-20 МПа
Относительное удлинение	20-44 %
Модуль упругости при растяжении	7-8 МПа
Теплопроводность	0,12 Вт/(м·К)
Удельная теплоемкость	1,47 кДж/(кг·К)
Температурный коэффициент линейного расширения	(100-250)10 ⁻⁶ °С ⁻¹
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°С	10 ⁹ -10 ¹⁴ Ом·см
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0,1
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	4,2-4,5
Электрическая прочность при 20°С	25-40 МВ/м
Водопоглощение за 24 ч при 20°С для материала, полученного: - суспензионной или блочной полимеризацией - эмульсионной полимеризацией	Не более 1,5 %. Не более 5 %.

Ассортимент материалов на основе пластикатов чрезвычайно широк — выпускаются материалы для кабелей, шлангов, изоляции, прокладок, обуви, для литевых изделий, изделий медицинского назначения.

Условное обозначение отечественного поливинилхлоридного пластика, полученного переработкой поливинилхлоридной композиции в соответствии с ГОСТ 5960-72, предназначенного для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей, работающих в зависимости от марки пластика и конструкции провода и кабеля в диапазоне температур от минус 60 до плюс 70°С, а для пластика марки ИТ-105 – до плюс 105°С, имеет следующий вид. Первые две буквы в условном обозначении поливинилхлоридного пластика типов И и ИО обозначают тип пластика: И – изоляционный, ИО – изоляционный и для оболочек. Две первые цифры указывают морозостойкость пластика. Две последующие цифры указывают порядок величины удельного объемного электрического сопротивления при 20°С.

Для пластика типа О (для оболочек) – первая буква обозначает тип пластика, две последующие цифры указывают морозостойкость пластика.

Обозначение пластика марки ИТ-105 (изоляционный термостойкий) состоит из букв, обозначающих тип пластика, и последующих цифр, указывающих верхний предел рабочих температур пластика.

Условное обозначение пластика, предназначенного для маслобензостойких оболочек – ОМБ-60.

Условное обозначение пластика, предназначенного для оболочек с низкой миграцией пластификатора в полиэтилен – ОНМ-50.

Условное обозначение пластика, предназначенного для оболочек с низким запахом – ОНЗ-40.

Кроме того, в условном обозначении пластика указывают его цвет, рецептуру и сорт.

Пример условного обозначения пластика для маслобензостойких оболочек черного цвета, рецептуры М 317: пластикат ОМБ-60, черный, рецептура М 317 ГОСТ 5960-72. Пример условного обозначения пластика изоляционного термостойкого марки ИТ-105 с верхним пределом рабочей температуры 105°С, неокрашенного, рецептуры Т-50, выс-

шего сорта: пластикат ИТ-105, неокрашенный, рецептура Т-50, высшего сорта ГОСТ 5960-72.

Свойства ПВХ можно модифицировать смешением его с другими полимерами или сополимерами. Так, ударная прочность повышается при смешении ПВХ с хлорированным полиэтиленом, хлорированным или сульфохлорированным бутилкаучуком, метилвинилпиридиновым или бутадиен-нитрильным каучуком, а также с сополимерами (стирол-акрилонитрил или бутадиен-стирол-акрилонитрил).

Пластизоли — дисперсии поливинилхлоридной (ПВХ) смолы в пластификаторе, содержащие добавки, которые придают им особые свойства в зависимости от назначения. В обычном состоянии они представляют собой коллоидные растворы полимеров и обладают текучестью в широком диапазоне скоростей сдвига при комнатной температуре, что позволяет производить достаточно дешевую переработку ПВХ процессами нанесения, окунания, распыления и литья. При нагревании пластизоль быстро превращается в монолитный пластикат с хорошими физико-механическими свойствами, высоким электрическим сопротивлением и химической стойкостью. Для производства пластизолей используются эмульсионные и микросуспензионные смолы. Рецептура пластизолей включает полимер, пластификаторы, стабилизаторы, красители (пигменты), наполнители, порообразователи, ПАВ и другие добавки.

Важные свойства пластизоля — вязкость и так называемая живучесть, т.е. способность сохранять текучесть при комнатных температурах. Эффективная вязкость (вязкость при заданной скорости сдвига) может колебаться в пределах 0,5-200 Па·с в зависимости от назначения пластизоля. Различают товарные пластизоли, обладающие большой живучестью (до 6 месяцев), и так называемые технические, живучесть которых не превышает 1-2 недели; первые готовят централизованно, вторые — на месте их переработки.

Распределение частиц полимера по размерам, в общем случае, характеризуется тремя максимумами при 0,5, 1,2 и 10 мкм и для суспензионного ПВХ более широкое, чем для эмульсионного. Это приводит к то-

му, что в пластификаторе микросуспензионный ПВХ образует очень прочные агрегаты, снижающие доступную пластификатору поверхность, а следовательно, его поглощение и вязкость пластизоля. Плотные частицы не распадаются при хранении пластизоля, таким образом, вязкость его существенно не меняется при хранении. При прочих равных условиях микросуспензионные смолы образуют пластизоли с меньшей вязкостью, чем эмульсионные. Однако эмульсионные смолы обладают более высокой стойкостью к механическим воздействиям и образуют более упорядоченную структуру пены во вспененных изделиях. Иногда часть эмульсионного ПВХ (до 30%) заменяют на более дешевый суспензионный, состоящий из монолитных сферических частиц размером 20-50 мкм (так называемый ПВХ-экстендер). В результате уменьшаются удельная поверхность порошка и необходимое для его смачивания количество пластификатора и увеличивается подвижность пластизоля.

Свойства пластизоля зависят не только от свойств используемого ПВХ (гранулометрический состав, морфология и электрический заряд частиц), а также от свойств и соотношения различных добавок. Так, для стабилизации вязкости (повышения "живучести") в пластизоли часто вводят жидкие полимеры, так называемые вторичные пластификаторы (например, хлорированные парафины). Пластизоли могут содержать до 50% по массе минеральных наполнителей (например, мел, каолин, аэросил, бентонит, TiO_2), которые существенно влияют на реологические свойства пластизоля и физико-механические свойства изделий из них; кроме того, при их введении снижается стоимость пластизоля.

Для уменьшения вязкости в пластизоли иногда вводят до 3% ПАВ, а также до 15% различных летучих разбавителей (спирты, углеводороды и др.), в которых ПВХ не набухает. Пластизоли, содержащие большое количество летучих низкокипящих растворителей называются органозолями. Дозировка растворителя — 15–50 м.ч. на 100 м.ч. полимера. Органозоли обладают крайне низкой вязкостью и могут перерабатываться нанесением или распылением (электростатическим или безвоздушным) с образованием очень тонких пленок, которые используются для защиты от коррозии металлов и липких лент.

Для повышения адгезии покрытия из пластизоля к металлам, стеклу и другим поверхностям в пластизоли вводят 2-10% олигоэфиракрилата или диаллилового эфира, содержащих пероксидные инициаторы, эпоксидные смолы с отвердителем, полиэтиленполиамид и др. Введение небольшого количества СаО снижает содержание влаги в пластизоли, что уменьшает пористость получаемых из них изделий.

Физико-механические и электрические свойства материалов и изделий из пластизоля аналогичны свойствам пластика.

3. КОМПОНЕНТЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Можно выделить три направления применения добавок:

- стабилизация качества при переработке и применении (антиоксиданты, термо- и светостабилизаторы, замедляющие старение пластмасс при производстве изделий или повышающие их рабочие характеристики);
- регулирование переработки (смазки, разделительные средства или антиадгезивы, предотвращающие нежелательные побочные эффекты при производстве);
- придание новых свойств (антипирены, пигменты, красители, антистатика или оптические отбеливатели, модифицирующие различные свойства конечных полимеров).

3.1. Стабилизаторы

Совокупность изменений в полимерных материалах, приводящих к ухудшению качества и сокращающих срок службы изделий, называют старением полимеров.

Процессы старения вызываются различными внешними факторами: теплом, окислителями, различными видами излучений, механическими нагрузками, которые во многих случаях могут действовать одновременно. Среди химических процессов, протекающих в полимерах при его

старении, наибольшую роль играет термоокислительная деструкция — разрушение полимера под влиянием теплоты и кислорода.

Эти процессы можно затормозить введением в полимер необходимого количества специальных химических веществ — стабилизаторов. Введение этих добавок заметно повышает стабильность полимеров, стойкость к внешним воздействиям, расширяет области применения изделий из полимеров и удлиняет сроки их эксплуатации. Без применения стабилизаторов нельзя перерабатывать в изделия такие полимеры, как поливинилхлорид, полипропилен, полиформальдегид, многие синтетические каучуки.

Количество стабилизаторов зависит от их эффективности и от некоторых побочных воздействий, которые они могут оказывать на свойства полимеров. Обычно стабилизаторы вводят в количестве до 5% от массы композиции. Для придания полимеру определённого комплекса свойств используют смеси стабилизаторов.

По защитному действию стабилизаторы можно разделить на следующие основные классы: антиоксиданты, антиозонанты, светостабилизаторы.

3.1.1. Антиоксиданты

Как и все органические материалы, полимеры подвержены окислению. Это приводит к изменению вязкости, цвета, охрупчиванию изделий и ухудшению физико-механических характеристик. Окисление происходит на каждой стадии существования полимерного материала — при его производстве и хранении, переработке в изделия и последующем использовании.

Обычно разделяют термомеханическую (в процессе переработки) и термоокислительную (эксплуатация изделия) деструкцию полимерного материала. Разные полимерные материалы обладают различной стойкостью к старению — например, полипропилен сильно подвержен деструкции даже при комнатной температуре, а полистирол и полиметилметакрилат (оргстекло) стабильны даже при температурах переработки.

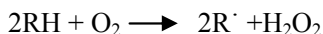
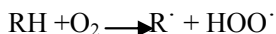
Изделия из чистого полимера используются чрезвычайно редко, а композиции содержат различные функциональные добавки, наполнители,

пигменты и т.д., которые могут влиять на окислительные процессы в полимерной матрице.

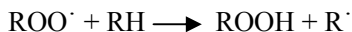
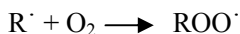
Механизм окисления полимеров

Процесс взаимодействия полимеров (и других органических соединений) с кислородом называется автоокислением и представляет собой свободнорадикальную цепную реакцию. Как и все свободнорадикальные реакции, процесс автоокисления необратим и состоит из следующих стадий: инициирование; рост и разветвление; передача и обрыв цепи.

1. Образование свободных радикалов



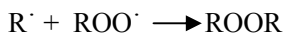
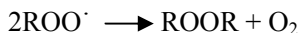
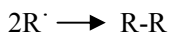
2. Развитие реакционной цепи



3. Вырожденное разветвление реакционной цепи



4. Обрыв реакционной цепи в результате рекомбинации и диспропорционирования радикалов



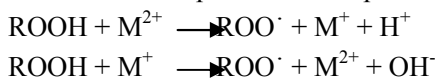
В большинстве случаев процесс окисления полимеров характеризуется наличием индукционного периода, в течение которого не происходит видимых изменений.

Механизм возникновения первичных свободных радикалов, иницирующих реакцию, ещё окончательно не выяснен. Прямая реакция углеводородов с молекулярным кислородом кинетически и термодинамически невыгодна. Образование радикалов можно объяснить взаимодействием

ем переходных металлов переменной валентности или их солей, пероксидов (катализаторов), примесей в мономере со следами кислорода во время полимеризации, что в итоге приводит к образованию активных пероксидных радикалов, которые отщепляют водород от цепи полимера и образуют алкилрадикалы.

Энергия активации реакции алкилрадикалов с кислородом крайне низка, поэтому реакция идёт очень быстро при любой температуре с образованием пероксидных радикалов. Реакция отрыва водорода пероксидным радикалом от полимерной цепи обладает довольно высокой энергией активации и является лимитирующей стадией в процессе автоокисления.

Наличие в полимере даже незначительного количества примесей солей металлов переменной валентности (10^{-4} %) приводит к окислительно-восстановительным реакциям с образованием новых радикалов.



В аморфно-кристаллических полимерах термоокислительная деструкция представляет собой гетерогенный процесс. Морфология полимера в значительной степени влияет на процесс диффузии и растворения кислорода, который в полимере происходит преимущественно в аморфных областях. Механические свойства полимеров в значительной степени определяются зацеплениями проходных молекул, поэтому окисление в этих областях быстро приводит к снижению прочностных характеристик.

Основное влияние на свойства оказывают реакции, вызывающие изменение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров – реакции обрыва цепи и сшивания (образование гелефракции). Эти изменения снижают физико-механические свойства и усложняют переработку полимерных материалов.

Типы антиоксидантов

Термоокислительная деструкция полимеров может быть замедлена путём введения соответствующих стабилизаторов, называемых антиоксидантами. Кроме этого существуют так называемые дезактиваторы металлов, которые образуют стабильные комплексы с металлом.

Для реакций с радикалами R^\cdot и ROO^\cdot , приводящих к обрыву цепи, используют вещества акцепторного и донорного характера соответственно (рис. 3.1). Вещества-акцепторы окисляют или улавливают алкильный радикал R^\cdot и ингибируют процесс в отсутствие кислорода, например, бензохинон, гальвиноксил, нитроксильные радикалы.

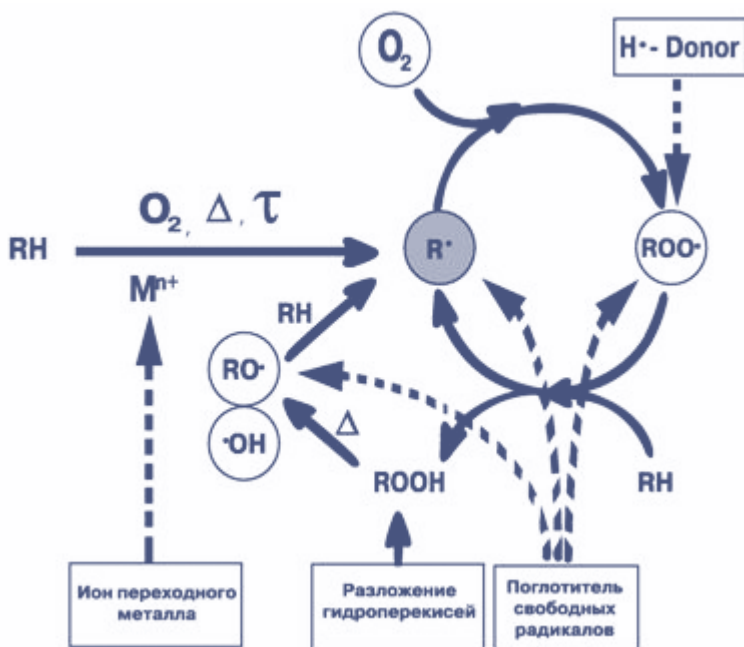
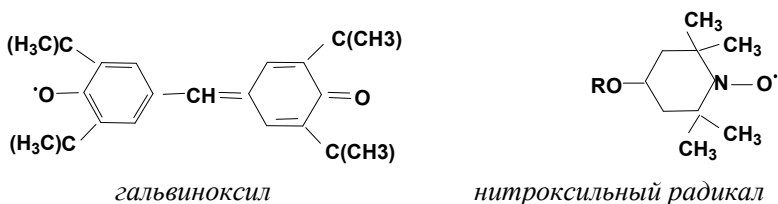


Рис. 3.1. Основные реакции деструкции и стабилизации полимеров

Вещества-доноры обрывают цепь, реагируя с пероксидными радикалами $ROO\cdot$. К этому классу относятся замещённые фенолы, вторичные ароматические амины и производные бензофурана. Соединения этого типа представляют собой массивную, малоподвижную молекулу с подвижным, легко отщепляющимся атомом водорода, который реагирует со свободным радикалом. Активность образующегося после отщепления водорода радикала существенно ниже активности алкилрадикала полимера или пероксидного радикала.

Фенольные антиоксиданты обладают рядом неоспоримых преимуществ – высокоэффективны, нелетучи, разрешены к применению в прямом контакте с пищевыми и косметическими продуктами. Кроме того, в соответствии с европейским и американским законодательством разрешено использовать природный антиоксидант витамин Е (α -, δ -токоферол).

Применение вторичных и ароматических аминов в пищевой упаковке ограничено. Они могут вызвать изменение цвета изделия, поэтому применяются в основном в окрашенных в тёмные цвета изделиях. Фенольные антиоксиданты также способны в соответствующих условиях образовывать окрашенные производные бензохинона, поэтому в процессе переработки может потребоваться защита не только полимера, но и первичного антиоксиданта.

Аминные антиоксиданты могут использоваться для стабилизации ПВХ (растворимы в пластификаторе) с целью предотвращения охрупчивания кабельной изоляции.

Эффективность антиоксидантов как донорного, так и акцепторного типа значительно повышается в присутствии соединений, катализирующих разложение гидроперекисей: сложных эфиров фосфорной кислоты и тиоэфиров, металлических солей дитиокарбонатов и дитиосульфатов. При использовании таких смесей наблюдается синергический эффект — эффективность стабилизирующей системы возрастает в 2-3 раза по сравнению с отдельными компонентами.

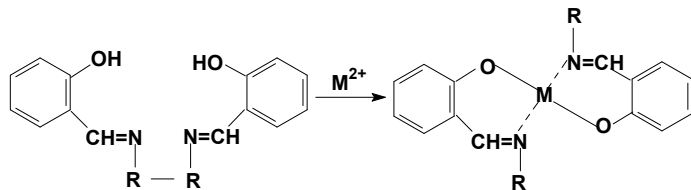
Катализаторы разложения взаимодействуют с гидропероксидами и разрушают их без образования активных радикалов, образующиеся про-

дукты обладают очень низкой реакционной способностью и высокой термической стабильностью. Скорость их взаимодействия с гидроперекисями должна быть выше скорости термоллиза пероксидов, в этом случае стадия роста и разветвления цепи в цикле автоокисления подавляется. Гидроперекиси восстанавливаются до спиртов, а катализатор разложения окисляется. Хотя катализаторы разложения гидроперекисей нельзя в полной мере отнести к группе стабилизаторов-антиоксидантов, тем не менее, в литературе они рассматриваются именно в этой группе.

Фосфиты и фосфониты считаются наиболее эффективными и прекрасно подходят для защиты полимеров в процессе переработки в изделия. Единственным недостатком таких соединений является чувствительность к гидролитической деструкции, приводящей к образованию кислых соединений, вызывающих коррозию перерабатывающего оборудования. В таких случаях предпочтительнее использовать ароматические фосфиты, которые обладают большей термостабильностью, например тринилфенилфосфит.

Среди сульфосодержащих антиоксидантов наиболее важную роль играют тиоэфиры (эфиры 3,3-тиодипропионовой кислоты). При термическом разложении тиоэфиров выделяются серосодержащие продукты, разлагающие гидроперекиси. Тем не менее, соединения этого типа не обеспечивают стабильности расплава в процессе переработки. Их основное применение – длительная термостабилизация полимеров, работающих при высоких (100-150⁰C) температурах. В основном используются в смесях с фенольными антиоксидантами.

Для нейтрализации солей переходных металлов используют хелатообразующие соединения, из которых наиболее эффективными являются основания Шиффа, получаемые из салицилового альдегида.



Вот некоторые типичные антиоксиданты, используемые на практике.

Алкилфенолы. Наиболее распространенный неокрашивающий антиоксидант - 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (Ионол, Алкофен БП). Дозировка в ПВХ-композициях – 0,1-0,5%.

Другие представители:

- 6-трет-бутил-2,4-диметилфенол (антиоксидант А); 2,4,6-три-трет-бутилфенол (Антиоксидант П-23, Алкофен Б);

- смесь α -метилбензил-фенолов (Агидол 20, Алкофен МБ).

Бисфенолы. 2,2-ди-(4-метил-6-трет-бутилфенол)метан /Антиоксидант 2246, Агидол 2, Бисалкофен). Стабилизатор защищает многие полимеры, и в том числе поливинилхлорид, от теплового и слабо — от светового старения. Разрешен для применения в полимерах, контактирующих с пищевыми продуктами.

Другие представители этой группы:

2,2'-метиленбис(6-трет-бутил-4-этилфенол) /Агидол 7, Бисалкофен ЭБ, Антиоксидант 425/;

4,4'-метиленбис(2,6-ди-трет-бутилфенол) /Антиоксидант 702, Бисалкофен БМ/.

Ароматические амины - производные *n*-фенилендиамина и гидрированного хинолина.

Основные представители:

N-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамин- (Диафен ФП, Антиоксидант 420). Защищает термопласты от термоокислительного, светового, озонного старения. Особенно эффективен с 2,2,4-триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолином и микрокристаллическим воском. Дозировка — до 1 %.

2,2,4-триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолин (Хинол ЭД, Антиоксидант ES). Дозировка — 1-6 %.

Фосфиты. Трифенилфосфит, смесь α -метилбензилфенилфосфитов и др. Три-(*n*-нонилфенил)фосфит (Фосфит НФ) – неокрашивающий стабилизатор, дозировка 0,1-1%.

3.1.2. Особенности термодеструкции ПВХ

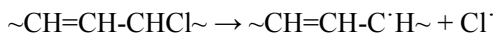
Промышленный поливинилхлорид, полученный любым из известных способов, содержит множество структурных дефектов в виде ненасыщенных связей, ответвлений цепи, концевых групп, остатков инициатора и эмульгатора. Хлоридные группы, расположенные по соседству с такими структурными дефектами, являются крайне нестабильными. По нестабильности хлориды можно расположить в следующий ряд:

внутренние аллиловые хлориды \approx третичные хлориды $>$ концевые аллиловые хлориды $>$ вторичные хлориды.

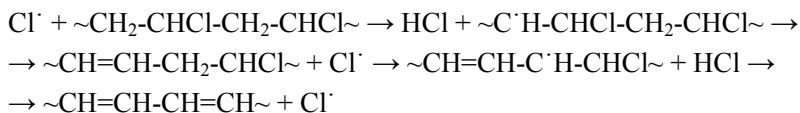
Лабильные хлориды составляют менее 0,5% от всех хлоридов в ПВХ, но именно из-за них ПВХ начинает заметно разрушаться с выделением HCl при температуре чуть выше 100°C, а при температурах переработки 170-200°C деструкция протекает еще быстрее.

Дегидрохлорирование ПВХ по радикальному механизму протекает через следующие стадии.

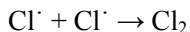
1. Инициирование



2. Рост цепи



3. Обрыв цепи (рекомбинация)

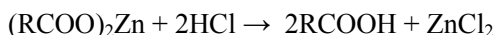
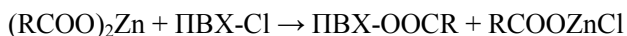


Выделившийся HCl создает кислую среду, в которой реакция дегидрохлорирования ускоряется. Образующиеся в результате реакции сопряженные двойные связи приводят к изменению окраски полимера от бесцветного до светло-желтого и далее до коричневого. Кроме приведенного здесь свободнорадикального механизма термической деструкции ПВХ в литературе обсуждаются ионный и комбинированный механизмы, но все исследователи сходятся в том, что, несмотря на механизм, ско-

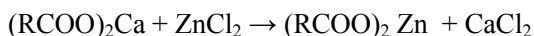
рость деструкции существенно увеличивается в присутствии кислорода, HCl и хлорсодержащих солей (кислот Льюиса).

Для термостабилизации ПВХ используют органические соли Pb, Sn, Cd, Ca, Zn, Ba, связывающие HCl, а также антиоксиданты фенольного и аминного типов для связывания свободных радикалов.

Соли жирных кислот (лауриновой (C-12) и стеариновой (C-18)) наиболее часто применяют для изготовления термостабилизаторов ПВХ. Соли бария и кальция функционируют как стабилизаторы за счет нейтрализации HCl и не замещают лабильные хлориды как соли кадмия и цинка.



Поскольку хлориды кадмия и цинка являются кислотами Льюиса и ускоряют реакцию дегидрохлорирования, на практике применяют смеси этих солей с солями кальция и бария, которые по реакции обмена образуют хлориды Ca и Ba (более слабые кислоты Льюиса) и регенерируют исходный кадмиевый или цинковый стабилизатор.



Очень часто как синергетическую добавку к смешанным металлическим мылам применяют сложные эпоксиэфиры и эпоксидированные растительные масла. Эпоксисоединения не только способны связывать HCl при раскрытии эпоксидной группы, но и замещать лабильные атомы хлора посредством образования эфирной связи с макромолекулой.

Для обеспечения стабилизации полимера при переработке предпочтительно добавлять антиоксиданты на ранних стадиях термического процесса в количестве нескольких частей на тысячу. Таким образом, деструкция полимера при сшивании или разрыве цепи макромолекулы замедляется, обесцвечивание уменьшается, в результате чего получают готовые пластмассовые изделия с хорошо контролируемыми характеристиками и воспроизводимым качеством.

3.1.3. Светостабилизаторы

Светостабилизаторы защищают полимеры от разрушения под действием солнечного света. Так как при этом усиливаются также окис-

лительные процессы, светостабилизаторы вводятся в полимер вместе с антиоксидантами. Светостабилизаторы имеют особо важное значение для защиты изделий с большой удельной поверхностью — пленочные изделия, химические волокна.

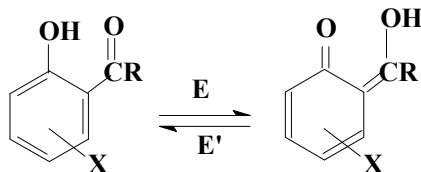
Под действием света в полимере происходят разнообразные превращения, которые в конечном счете приводят к его разрушению. Поглощение света вызывает образование радикалов и сопровождается деструкцией полимера.

Если в полимере есть продукты его окисления, например кетоны, то они являются фотоинициаторами процесса разложения полимера. Светопоглощение зависит от структуры полимера. Пропускание света частично кристаллическими полимерами ниже, чем у аморфных полимеров.

Защитить полимер от света можно четырьмя способами.

1. Отражение света. Сажа отражает свет в ультрафиолете и поглощает его в видимой области.

2. Ультрафиолетовые абсорберы света. Если свет не отражен, то его можно поглотить. Существует большой класс абсорберов света, которые способны трансформировать световую энергию за счет обратимых превращений. Например, *o*-гидроксibenзофеноны, которые поглощают свет и превращаются в *o*-гидроксibenзтриазолы.



Затем продукты реакции излучают энергию в виде тепла, и система возвращается в исходное состояние.

3. Если свет не отражен и не поглощен, если он попал на полимер и перевел его из нормального в возбужденное состояние, то до того как полимер разложится, с него можно снять возбуждение. Вещества – тушители возбужденных состояний после рассеивания энергии в виде тепла возвращаются в исходное состояние. В качестве такого тушителя можно привести 2-(2'-гидроксифенил)-бензтриазол.

4. Если свет проник в полимер и вызвал деструкцию с образованием свободных радикалов, то вступает в действие четвертая система защиты – взаимодействие радикалов с высокоэффективными светостабилизаторами – производными пиперидинов, которые при фотодеструкции образуют стабильные нитрокислые радикалы.

Эти радикалы взаимодействуют с первичными радикалами фотолиза полимеров, обрывая цепи фотодеструкции.

УФ абсорберы технического и промышленного значения включают в себя оксибензофеноны, оксифенилтриазины и бензтриазолы, бензилиденмалонаты, оксалиниды, производные коричной кислоты, сложные эфиры салициловой и *n*-оксибензойной кислот. Доказано, что пространственно затрудненные амины являются наиболее эффективными светостабилизаторами. Их действие основано на ингибировании химических процессов, протекающих при радикально-цепном механизме фотоокисления. В современной литературе для обозначения такого рода соединений используют английскую аббревиатуру HALS (hindered amine light stabilizers). Пространственно затрудненные амины классифицируются как низкомолекулярные мономеры и как олигомеры.

К веществам, применяемым в качестве светостабилизаторов, предъявляется ряд специальных требований, они должны хорошо растворяться в полимере и не улетучиваться из него при нагревании (т. е. обладать низкой летучестью); эффективно защищать полимер от старения — повышать его стабильность, не влияя на другие свойства полимера. Стабилизаторы, применяемые для защиты светлоокрашенных изделий, не должны влиять на их цвет.

Кроме указанных выше соединений в качестве светостабилизаторов применяют диалкилдитиокарбонаты Ni и некоторые неорганические пигменты, например, сажу, диоксид титана, сульфид цинка. Их вводят в композицию при ее приготовлении (0,1-5 % от массы полимера).

Производные аминов вызывают потемнение полимеров и непригодны для защиты белых и светлоокрашенных изделий. Для этой цели применяются производные фенолов.

Основные представители светостабилизаторов:

4-Алкокси-2-гидроксibenзофенон (бензон ОА) — светостабилизатор поливинилхлорида, а также других термопластов. Дозировка — 0,5-1,5 %. Допущен к применению в полимерах, контактирующих с пищевыми продуктами.

2-Гидрокси-4-метоксибензофенон (бензон ОМ) — светостабилизатор поливинилхлорида и других полимеров. Дозировка — 0,5-1,5 %.

4-Гептилокси-2-гидроксibenзофенон — неокрашивающий светостабилизатор поливинилхлорида, полиэтилена и других полимеров.

2-(2'-гидрокси-5'-метифенил)бензтриазол (беназол П) — эффективный светостабилизатор поливинилхлорида и других термопластов. Не окрашивает полимерные композиции. Дозировка — 0,25-3 %.

3.1.4. Антиозонанты

Эти добавки защищают полимер от разрушения при действии озона. Антиозонанты могут действовать по различным механизмам. Так, химические антиозонанты (производные *n*-фенилендиамина, трибутилтиомочевина и др.) реагируют с озоном и с продуктами озонолиза полимера; физические антиозонанты (главным образом смеси твёрдых парафиновых углеводородов кристаллической структуры) мигрируют на поверхность полимера, создавая барьер для его взаимодействия с озоном.

Скорость реакции озона с двойной связью С=С в 100 000 раз выше, чем скорость реакции озона с одинарной связью углерод-углерод. В случае предельных соединений озон является инициатором обычной реакции окисления.

Основной путь предотвращения озонной деструкции — поиск веществ, которые реагируют с озоном быстрее, чем озон реагирует с двойными связями полимера. В качестве таких антиозонантов применяют, например, N-бутил-N,N'-дибутилтиомочевину и N-фенил-N'-изопропилпарафенилен-диамин. Константы скорости реакций этих соединений с озоном равны 106-107 л/(моль·с) (аналогичные константы скорости для реакции озона с двойными связями составляют 104-105 л/(моль·с).

К антиозонантам также относятся нитрозоалкилы, нитрозоарилы, оксимы и др.

По механизму действия различают: химически активные антиозонанты, например, N,N-дифенил-n-фенилендиамин и 6-этокси-2,2,4-триметил-1,2-дигидрохиолин, которые реагируют с O₃ с большей скоростью, чем макромолекулы полимера; инертные антиозонанты (воски, парафин и др.), образующие на поверхности изделий эластичную защитную пленку. Вводят антиозонанты в полимерную композицию при ее изготовлении (1-3 % от массы полимера), инертные иногда наносят на поверхность изделия (воскование).

В технологической практике наибольший эффект достигается при применении антиозонантов в сочетании с восками (предельные углеводороды). Для защиты используют воски, парафины и церезины. Воск на поверхности резинового изделия создает прочный эластичный слой. Изопарафины позволяют достичь лучшего эффекта, так как они не кристаллизуются и дают действительно прочный слой. В случае предельных органических соединений обычные антиоксиданты повышают стабильность полимерных изделий.

3.1.5. Антирады

В то время как свет поглощается, если его частота соответствует частоте поглощения молекулы, энергия радиации поглощается всеми молекулами, вызывая акты ионизации и переводя молекулы в возбужденное состояние.

Ионизирующее излучение делят на корпускулярное (электроны, протоны, нейтроны, α -частицы, атомы отдачи) и электромагнитное излучение (рентгеновское излучение, γ -лучи).

При облучении молекулы не только разрываются, но и сшиваются. Механизм защитного действия антирадов для многих полимеров окончательно не установлен. Количественными характеристиками эффективности действия антирадов служат:

- коэффициент защиты $P=1 - r_0/r_p$ (r_0 и r_p -поглощенные дозы излучения, необходимые для одинакового изменения какого-либо свойства материала соответственно без антирада и в его присутствии);

- фактор передачи энергии $E = E'/c$ (E' - доля энергии, которую принимает на себя антирад, c - его концентрация).

В качестве стабилизаторов-антирадов применяют ароматические соединения: углеводороды (нафталин и его производные, антрацен, фенантрен, пирен); амины (производные фенилендиамина, фенилнафтиламины); фенолы (нафтол, *p*-метоксифенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, пирокатехин и др.); тиофенолы, тионафтолы, дифенил- и дифениленсульфиды; фенотиазин и его производные; бензо- и нафтохиноны; фенил- и нафтилхинонимины; гидрохинон, хингидрон; 2,5-дифенил- и 2-(1-нафтил)-3-фенилоксазолы; гидрохинолин и 2,2,4-триметил-6-фенил-1,2-дигидрохинолин. Содержание ароматических антирадов в материале составляет обычно 0,1-10% по массе.

3.1.6. Биологическая деструкция полимеров

Под биологической деструкцией понимают взаимодействие полимеров с бактериями, грибами. При этом идет, как правило, гидролитическое ферментативное разложение полимеров.

Поскольку ферменты огромны, то они не могут "залезть" в полимерную матрицу, и биораспад полимеров идет с поверхности полимерного изделия. Защититься от биодеструкции можно с помощью покрытий и топографической стабилизации. Последняя заключается в том, что в приповерхностный слой полимерного образца из специального раствора диффундируют химикаты - добавки, которые в приповерхностном слое и на поверхности полимерного изделия создают охранную зону, с которой фермент не реагирует.

Основной задачей антимикробных добавок является снижение количества микробов в массе изделия и на его поверхности. В некоторых случаях важно лишь предотвратить обрастание пластиковых изделий грибами и водорослями, которые выглядят очень неэстетично, особенно в пластиковых бассейнах и на пляжных сооружениях и баках.

К настоящему времени разработаны антимикробные добавки для широкого спектра полимеров.

По механизму действия антимикробные добавки можно разделить на две группы. *Микробиостатические* добавки замедляют процесс размножения микроорганизмов, но клетки не погибают, а только замедляется их рост. В зависимости от предназначения такие добавки подразделяются на бактериостатические или фунгистатические. *Микробиоцидные* добавки уничтожают микроорганизмы полностью, значительно снижая их количество сразу же после контакта. В зависимости от предназначения эти добавки подразделяются на бактерицидные или фунгицидные.

Активность антимикробных соединений зависит от следующих параметров: концентрации активного компонента, pH, температуры, типа полимера, метода введения (с пластификатором или в расплаве) и времени их контакта с полимером. Следует учитывать и такой немаловажный фактор, как чувствительность микроорганизмов. В большинстве случаев грамотрицательные бактерии менее чувствительны к антимикробным добавкам, чем грамположительные, так как обладают дополнительной мембраной, которая замедляет проникновение антимикробной добавки.

Взаимодействие микроорганизмов с пластиками может происходить тремя различными путями:

1) прямое разрушение, когда микроорганизмы используют пластик (или его компоненты – пластификаторы, добавки) в качестве питательной среды;

2) разрушение или изменение внешнего вида изделия под действием продуктов метаболизма микроорганизмов (кислоты, ферменты, пигменты и т.п.);

3) образование колоний микроорганизмов на поверхности изделия, не наносящее видимого вреда изделию.

В большинстве случаев пластики повреждаются грибами, но и бактерии также вносят свой вклад, в основном питаясь различными органическими добавками, содержащимися в изделиях. Более всего воздействию микроорганизмов подвержены пластифицированный ПВХ, так как бактерии используют пластификатор в качестве источника питания, и вспененные полиуретаны из-за большого количества пор, в которых на-

капливаются пыль, влага и споры грибков. Полиолефины в целом менее подвержены действию микроорганизмов, чем ПВХ и полиуретаны.

Взаимодействие микроорганизмов с полимерами может проявляться следующим образом: появление пятен или изменение цвета в результате действия внутриклеточных пигментов (в основном плесени – пенициллина и аспергиллы) или внеклеточных красителей (продуктов метаболизма бактерий); изменение электрических свойств (проводимости) и ухудшение изоляционных свойств в основном из-за колоний микроорганизмов на поверхности изделия, которые не повреждают сам материал, но выделяют в процессе жизнедеятельности полисахариды; изменение механических свойств в результате поедания бактериями функциональных добавок – пластификаторов и стабилизаторов (наиболее серьезное проявление биоразложения пластиков); загрязнение поверхности вследствие образования колоний микроорганизмов, создающих микрошероховатости, на которых задерживается пыль; повышенная проницаемость к газам и растворителям в результате повреждения поверхности изделия; появление запаха, вследствие выделения продуктов метаболизма микроорганизмов - аминов, аммиака и сероводорода.

Типы антимикробных добавок

По предназначению антимикробные добавки можно разделить на 2 типа:

- *биостабилизаторы* – защищают пластики от обрастания грибами, водорослями, плесенью и т.п. и позволяют предотвратить разрушение пластиков микроорганизмами;

- *биомодификаторы* – придают пластикам способность поддерживать стерильность поверхности в течение длительного времени и предотвращают появление запаха.

Первыми биостабилизаторами были соединения мышьяка, серы, ртути или меди. Органические антимикробные соединения представляют собой низкомолекулярные, легко мигрирующие соединения, иногда содержащие ион металла. Они не совместимы с полимером, поэтому мигрируют на поверхность изделия и вступают во взаимодействие с микро-

организмами. Добавки постепенно вымываются с поверхности изделия, и защитный слой восстанавливается за счёт запаса в массе изделия.

Номенклатура применяемых добавок довольно широка, около 20 производителей выпускают порядка 80 наименований антимикробных добавок. Среди основных соединений можно назвать: 10,10-окси-бис-феноксиарсин (ОВРА); трихлоргидроксидифенилэфир (Triclosan); п-октилотиазолинон (ОИТ); 4,5-дихлор-2-п-октил-4-изотриазолин-3-он (ДСОИТ); меркаптопиридина оксид (Pyrithione); бутилбензотиазолинон (Butyl BIT); N-фтордихлорметилтиофталимид (Sanitized PL); металлсодержащие биостабилизаторы – оловоорганические соединения и соединения серебра; полимеры, обладающие антимикробным действием (полифосфонаты, поли-N-галогенпиридин, поли(стиролдивинилбензол)сульфамид). В настоящий момент на рынке биостабилизаторов бесспорное лидерство за соединениями мышьяка, а точнее, за 10,10-окси-бис-феноксиарсином (ОВРА). За этим соединением остается около 70% рынка, что обусловлено оптимальным соотношением цена – качество.

Тем не менее, в настоящее время появляется тенденция к использованию минимально токсичных соединений, и все больше применяются антимикробные агенты, не содержащие мышьяка, например изотиазолины (более эффективны, чем ОВРА), трихлорметилфталамиды или неорганические соединения серебра и цинка (в основном цеолиты). Также наблюдается возрастание спроса на биомодифицирующие добавки, позволяющие предотвратить появление запаха и способные воздействовать на широкий спектр микроорганизмов. Другое перспективное направление – это использование полимерных нерастворимых антимикробных соединений. Они гораздо медленнее вымываются из изделия и могут быть регенерированы (например, при обработке хлорсодержащими соединениями во время химической чистки одежды).

В качестве неорганических антимикробных систем в настоящий момент чаще используются соединения серебра и цинка. Такие соединения практически инертны и начинают выделять ионы серебра (которые с древних времен известны как прекрасное антибактериальное средство) только при взаимодействии с влагой. Ионы серебра способны изменять

метаболизм микроорганизмов, в основном взаимодействуя с ферментами. Главными преимуществами таких соединений являются высокая термостабильность (до 500⁰С) и очень низкий уровень токсичности. Они допущены к использованию в косметических продуктах и к прямому контакту с пищевыми продуктами. Высокая термостабильность позволяет применять такие материалы для изготовления изделий из конструкционных термопластов.

Для изготовления пластиковых изделий, предназначенных для прямого контакта с пищевыми продуктами, разрабатываются натуральные антимикробные добавки (например, ферменты пероксидазы). В большинстве случаев эти натуральные антимикробные агенты комбинируют с добавками, повышающими совместимость с полимером и регулирующими их миграцию.

Гидролитическая деструкция

Гидролиз идет не по радикальному, а по ионному механизму. Это лишает возможности использовать антиоксиданты для предотвращения процесса гидролиза. Основным методом снижения скорости гидролиза – затруднение доставки агрессивной среды (вода, основания, кислоты, соли) в полимерную матрицу.

3.1.7. Особенности выбора стабилизаторов для ПВХ

В суспензионный ПВХ для повышения термостабильности, улучшения перерабатываемости и модификации свойств вводят различные аддитивы: термо- и светостабилизаторы, наполнители, пигменты, модификаторы, смазки, специальные добавки (фунгициды, антистатиканы, антипирены, осветлители).

Выбор этих аддитивов весьма широк и определяется назначением материала, условиями его переработки и эксплуатации, стоимостью и пр.

В зависимости от обстоятельств ПВХ стабилизируется различными путями. Это зависит от многих аспектов, таких как:

- действие стабилизатора,

- цена,
- область применения,
- место применения,
- традиции применения.

На практике при выборе стабилизаторов помимо эффективности учитываются и другие свойства: совместимость с полимером (недостаточная совместимость приводит к разделению фаз – выпотеванию стабилизатора), летучесть и экстрагируемость, способность окрашиваться, запах, токсичность, экономичность. Кроме этого, стабилизаторы оказывают влияние на технологические режимы переработки и эксплуатационные характеристики готовых изделий.

Правильный выбор стабилизатора зависит от критериев экономичности и от условий использования конечного продукта (необходимо брать во внимание токсичность, наличие источников света, органолептические характеристики и др. факторы). Стабилизаторы добавляются в относительно небольших дозах, т.к. действие стабилизаторов как ингибиторов реакции очень эффективно сравнительно с влиянием стехиометрического отношения веществ, которые принимают участие в реакции. Стабилизаторы должны быть совместимыми с поливинилхлоридом и не влиять на цвет конечного продукта, кроме того, в стабилизаторах должны отсутствовать летучие вещества и запахи.

Основное требование, предъявляемое технологами к стабилизаторам ПВХ, — связать хлористый водород, отщепляемый при деструкции (реакция дегидрохлорирования). Широко применяемые в настоящее время органические производные олова, органические соли металлов и эпоксидные стабилизаторы реагируют с HCl, однако связывание HCl не исчерпывает всех практических требований.

Идеальный стабилизатор ПВХ должен выполнять следующие функции: связывать выделяющийся HCl, ингибировать (тормозить) реакции окисления, сшивания, защищать двойные связи в цепях ПВХ, поглощать ультрафиолетовое излучение. Реализация всех этих функций достигается за счет использования смеси стабилизаторов (комплексные стабилизаторы).

Следует заметить, что использование двух видов правильно подобранных стабилизаторов в комплексе со смазывающими веществами дает не простой суммарный эффект, а во много раз больший, чем каждый из них в отдельности. Одной из особенностей переработки ПВХ является то, что единственно действительно эффективными стабилизаторами являются соединения тяжелых металлов. Все эти вещества в большей или меньшей степени токсичны. Возможность их использования в полимерных материалах, контактирующих с пищевыми продуктами, и в системах хозяйственно питьевого водоснабжения решается на уровне Министерства здравоохранения и национальных законодательств.

В Германии и странах СНГ разрешено применять свинцовые стабилизаторы в ограниченном количестве (не более 1%) для труб, используемых для систем питьевого водоснабжения. В Италии, США и Японии применяют стабилизаторы без содержания тяжелых металлов, несмотря на то, что эти системы дороже и в техническом отношении более чувствительны. В последнее время в промышленности происходит замена барий-кадмиевых стабилизаторов на барий-кадмий-свинцовые по направлению к исключительно свинцовым. Эта замена еще не полностью завершена.

Следующим важным шагом в стабилизации жесткого ПВХ должен быть переход от свинец-барий-кадмиевых систем к кальций-цинковым и оловоорганическим. В большинстве стран вне Европы и в Северной Америке барий-кадмиевые стабилизаторы еще применяются, но при этом в европейских странах полностью отказались от кадмийсодержащих систем (табл.3.1). Имеется три главных аргумента для замены стабилизаторов: технические преимущества, экономическая выгода, экологическая и законодательная необходимость.

Первые два аргумента являются главной движущей силой для замены и для инновационных процессов, но экологические и законодательные причины приобретают значение и приводят к следующим изменениям:

- кадмийсодержащие стабилизаторы утратили свое значение в Европе;

Таблица 3.1

Основные области применения твердых стабилизирующих систем для ПВХ

	Pb	Ba/Cd/Pb	Ba/Pb	Ca/Zn	Sn
<i>Вид изделия</i>	<i>Непластифицированный ПВХ</i>				
Трубы	Применяется очень часто	Не применяется	Не применяется	Применяется редко	Применяется редко
Литьевые изделия	Применяется очень часто	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Применяется редко
Общие профили	Применяется очень часто	Не применяется	Не применяется	Применяется редко	Не применяется
Оконные профили	Применяется очень часто	Применяется редко	Не применяется	Применяется редко	Не применяется
Листы	Применяется часто	Не применяется	Не применяется	Применяется редко	Применяется редко
Пленка	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Применяется часто
Бутылки	Не применяется	Не применяется	Не применяется	Применяется часто	Применяется редко
	<i>Пластифицированный ПВХ</i>				
Кабель	Применяется очень часто	Не применяется	Не применяется	Применяется редко	Не применяется
Мягкие профили	Применяется часто	Применяется редко	Применяется редко	Применяется редко	Не применяется
Литьевые изделия	Применяется редко	Применяется редко	Применяется редко	Не применяется	Не применяется

- в настоящее время происходит замена индивидуальных свинцовых солей на однопакетные свинецсодержащие стабилизаторы, имеющие непьющую форму, такую как таблетки и гранулы;

- имеются в распоряжении кальций-цинковые однопакетные стабилизаторы с улучшенными возможностями для замены свинца;

- разработаны новые, мало- или нетоксичные органические продукты как составные части новых систем аддитивов для ПВХ.

Свинцовые стабилизаторы

Свинцовые стабилизаторы являются старейшей и крупнейшей группой соединений, которые применяются в качестве стабилизаторов ПВХ. Эти системы обеспечивают длительную стабильность, недороги, но имеют и недостатки: при их использовании невозможно получить прозрачные продукты, и эти системы токсичны.

Свойства свинцовых стабилизаторов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Основные свойства свинцовых стабилизаторов

Соединение	Термо-стабилизатор	Свето-стабилизатор	Смазывают действие	Старение
Три/тетраосновный сульфат свинца	Очень хороший	Плохой	Плохое	Хороший
Двухосновный фосфит свинца	Очень хороший	Очень хороший	Плохое	Плохой
Двухосновный фталат свинца	Очень хороший	Плохой	Плохое	Очень хороший
Двухосновный стеарат свинца	Хороший	Плохой	Хорошее	Плохой
Нейтральный стеарат свинца	Хороший	Плохой	Очень хорошее	Плохой

Эти свинцовые стабилизаторы и, прежде всего, их основные группы в состоянии реагировать с HCl с образованием хлорида свинца. В отличие от хлоридов некоторых других металлов, хлорид свинца инертен и не оказывает дестабилизирующего действия на ПВХ. Другим преимуществом основных солей свинца является способность к образованию комплексов, которые необходимы для стабилизации лабильных атомов хлора. Нейтральный стеарат свинца имеет сильное смазывающее действие и его совместимость с ПВХ высока.

Двухосновный фосфит свинца имеет исключительное светостабилизирующее действие. Неорганические свинцовые стабилизаторы обнаруживают синергический эффект с эпоксисоединениями, органическими фосфитами, антиоксидантами и металлическими мылами, такими как стеарат свинца.

Металлические мыла

Металлические мыла представляют собой органические соли бария, кадмия, кальция и цинка (табл. 3.3.). За счет синергического эффекта они являются особенно эффективными стабилизаторами и применяются в комбинации, как правило, двух металлов, а иногда и большего их числа:

- барий-кадмиевые стабилизаторы (применение прекращается в течение ближайших лет);
- кальций-цинковые стабилизаторы.

Для получения металлических мыл, как правило, используются следующие органические кислоты:

- лауриновая кислота;
- стеариновая кислота.

Карбоксилаты кадмия обеспечивают хороший начальный цвет, но плохую стабильность цвета, в то время как карбоксилаты бария оказывают обратное действие. Комбинации этих двух солей дают хорошие начальный цвет и цветостабильность. Во время двух последних десятилетий происходила замена барий-кадмиевых стабилизаторов на барий-кадмий-свинцовые, и теперь заканчивается переход к сложным свинцовым стабилизаторам.

Таблица 3.3

Основные свойства стабилизаторов на основе металлических мыл

Стабилизатор	Термостабилизатор	Светостабилизатор	Начальный цвет	Цветостойкость	Смазывающее действие
Карбоксилат-бария	хороший	плохой	отсутствует	хорошая	хорошее
Карбоксилат-кадмия	плохой	хороший	присутствует	плохая	хорошее
Карбоксилат-кальция	хороший	плохой	отсутствует	плохая	хорошее
Карбоксилат-свинца	хороший	плохой	отсутствует	плохая	хорошее
Карбоксилат-цинка	плохой	плохой	присутствует	хорошая	хорошее

Кальций и цинк используются как стабилизаторы в материалах, предназначенных для упаковки пищевых продуктов, т.е. продуктов, которые должны иметь высокие органолептические показатели качества. Тепловая стабилизация обеспечивается за счет синергетического действия двух компонентов: цинк производит кратковременное воздействие, кальций – длительное. Используются также октоаты цинка (жидкости), стеараты кальция, но они не так эффективны. Необходимы соответствующие полустабилизаторы (соевое масло).

Между тем практически для всех применений был разработан полный ассортимент одноpacketных кальций-цинковых стабилизаторов. Комбинация карбоксилатов кальция-цинка с различными аддитивами позволяет реализовать требования различных областей применения.

В смеси с металлическими мылами применяются эпоксидные вспомогательные стабилизаторы преимущественно как синергисты для повышения светостойкости. Кроме этого, они повышают характеристики пластичности.

Гидроталциты (Mg-Al-Zn-гидроталциты)

Обыкновенные стабилизаторы дезактивируют HCl путем нейтрализации и образования хлорида свинца или кальция как побочных продуктов. В отличие от этого, гидроталциты удерживают хлористый водород внутри своей структуры за счет ионообменных реакций, и при этом не образуется побочный продукт (поглотитель HCl).

Цеолиты (Na-Al-силикаты)

Цеолиты представляют собой пористые, кристаллические алюмосиликаты с правильной трехмерной структурой. Особый интерес для стабилизации ПВХ представляет $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO})_{12} \times 27 \text{H}_2\text{O}$ с размером пор 4,2 мкм. Функционируют цеолиты за счет нейтрализации HCl, образующегося при переработке, старении и адсорбции других компонентов стабилизаторов.

Полиолы

Дипентаэритрит из-за своей пространственной структуры имеет необыкновенно высокую термостабильность и может применяться совместно с другими стабилизаторами, как, например, карбоксилатами кальция-цинка, и предотвращает каталитическое воздействие продуктов реакций, протекающих при стабилизации.

Оловоорганические стабилизаторы

Эти соединения универсальны. Недостаток – высокая стоимость. Они хорошо стабилизируют все типы ПВХ. Следует выделить два вида:

- серосодержащие системы — оловоорганические меркаптиды;
- системы, не содержащие серы, оловоорганические карбоксилаты.

Серосодержащие оловоорганические вещества – исключительно важные термостабилизаторы. Они применяются для стабилизации прозрачных бесцветных жестких изделий из ПВХ, главным образом пленок, пластин, переработка которых требует высоких температур. Не содержащие серы соединения эффективны как светостабилизаторы и не имеют запаха.

Оловоорганические стабилизаторы для ПВХ представляют собой главным образом соединения метил-, бутил- или октилолова. Соединения

метилолова не применяются в Европе, но используются в США. Стабилизаторы на основе бутил- и октилолова находят в Европе все расширяющееся применение. Октилоловянные стабилизаторы имеют во многих странах официальные разрешения для контакта с пищевыми продуктами.

Кальций-цинковые стабилизаторы

Выступая за переход от свинцовых стабилизаторов к кальций-цинковым, многие европейские переработчики ПВХ высказывают следующие аргументы:

- при использовании кальций-цинковых систем больше не возникает проблема нестабильности цвета;

- кальций-цинковые системы лучше принимаются на рынке по экологическим причинам;

- кальций-цинковые системы обеспечивают хорошую погодостойкость и применяются с теми же количествами двуокиси титана, что и свинцовые;

- кальций-цинковые системы являются подходящими для большинства свободно текучих, легко диспергируемых физических форм.

Критерии выбора стабилизирующих систем для ПВХ

Эффективность стабилизации определяется следующими четырьмя факторами: собственной стабильностью полимера, рецептурой, способом переработки и областью применения готового изделия.

Собственная стабильность полимера обуславливается молекулярным строением полимера (молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, наличие разветвленных структур, концевых групп, кислородосодержащих групп, полимеризующихся компонентов), а также присутствием примесей. Стабильность во многом определяется способом получения полимера.

Эмульсионный ПВХ содержит остатки эмульгатора (мыла и сульфонаты), катализатора (персульфата аммония, бисульфата натрия) и буферные вещества (фосфат натрия).

Суспензионный ПВХ содержит значительные количества веществ, введенных при полимеризации, например защитные коллоиды (поливиниловый спирт) и остатки катализатора (перекись лаурилы). При

блочной полимеризации получается самый чистый полимер, не содержащий остатков катализатора.

Вспомогательные вещества ухудшают прозрачность, водостойкость, изоляционные свойства и стабильность эмульсионного ПВХ по сравнению с суспензионным.

Стабильность ПВХ зависит также от условий полимеризации (давление, температура и т. д.) и применяющихся вспомогательных добавок. Сейчас осваивается производство ПВХ с заданной стабильностью.

В условиях производства ПВХ к нему добавляются стабилизаторы, содержащие барий, кадмий, олово. При переработке такого ПВХ в конкретные изделия (пленки, трубы) надо твердо знать, как и насколько они уже стабилизированы, чтобы принять решение о дальнейшей стабилизации.

Влияние рецептуры на эффект стабилизации главным образом зависит от пластификатора. Обычно применяемые фталаты и полиэфирные пластификаторы почти не влияют на стабильность ПВХ, а фосфиты и хлорированные парафины ухудшают термо- и светостойкость.

Светостойкость улучшается в присутствии ди-2-этилгексилфталата. Установлено, что небольшая добавка 2-этилгексилдифенилфосфата к широко распространенному пластификатору ди-2-этилгексилфталату (ДОФ) значительно повышает атмосферостойкость пластифицированного ПВХ, особенно тонких пленок из таких композиций ПВХ. Оптимальную свето- и термостойкость можно получить, добавляя в рецептуру 10% эпоксидсоединений.

3.2. ПЛАСТИФИКАТОРЫ

Пластификаторы - органические соединения, придающие пластичность полимерам и расширяющие интервал их высокоэластичного состояния. Введение пластификатора повышает морозостойкость полимера, облегчает условия его переработки.

Введение в полимер пластификатора смещает температуры текучести (T_T) и стеклования (T_C) в область более низких температур, а также

уменьшает модуль упругости полимера, т. е. делает его более мягким (поэтому пластификаторы иногда называют мягчителями). Поскольку полимеры большей частью перерабатываются в вязкотекучем состоянии, пластификация широко используется при переработке полимеров с целью снижения температуры перерабатываемой массы.

Для объяснения процессов, протекающих при пластификации, было выдвинуто несколько теорий. В соответствии с одной из них молекулы пластификатора при нагревании диффундируют в полимер ослабляют полимер-полимерные взаимодействия, предотвращают образование жесткой сетки, что снижает температуру стеклования.

Теория геля рассматривает пластифицированный полимер как промежуточное состояние между твердым веществом и жидкостью, пластифицированный полимер удерживается в виде трехмерной сетки за счет связей, возникающих между полимером и пластификатором, которые легко преодолеваются за счет внешних сил, позволяя полимеру гнуться удлиняться и сжиматься.

Механистическое объяснение пластификации допускает, что молекулы пластификатора не привязаны к полимерным молекулам ПВХ, а свободны и могут быть ассоциированы как с макромолекулами, так и между собой. При подобных слабых взаимодействиях легко протекает динамический обмен, одна молекула пластификатора легко может быть удалена от центра взаимодействия при помощи другой. Различные соединения дают разные эффекты пластификации по причине разной силы взаимодействия пластификатор-полимер и пластификатор-пластификатор. Это объясняет явление так называемой «антипластификации», когда при низком содержании пластификатора (менее 15 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера) увеличивается жесткость ПВХ.

Для того чтобы обладать большей эффективностью, пластификатор ПВХ должен содержать два типа структурных элементов – полярные и неполярные. Полярная часть должна быть способна обратимо взаимодействовать с полимером, неполярная часть регулирует эти взаимодействия, не позволяя разрушать кристаллические области ПВХ, обеспечивает экранирующий эффект и добавляет свободный объем. Полярные элемен-

ты – карбоксильные группы и ароматические ядра, неполярными элементами являются алифатические боковые цепи сложного эфира. Баланс между полярными и неполярными частями молекул пластификатора очень важен. Если пластификатор слишком полярный, он способен разрушить кристаллические области полимера, если слишком неполярный – возникают проблемы, связанные с совместимостью полимер-пластификатор.

Пластификаторы должны обладать малой упругостью паров, химической стойкостью, нерастворимостью в воде, термо- и светостойкостью, не должны быть токсичными и т. д. Универсального пластификатора, который обладал бы всем комплексом этих свойств, нет. В зависимости от области применения полимера и предъявляемых требований в композиции вводят либо один, либо смесь пластификаторов.

Первичные пластификаторы – пластификаторы, обладающие хорошей совместимостью с полимером (желатинизирующие пластификаторы).

Вторичные пластификаторы – пластификаторы, обладающие ограниченной совместимостью с полимером (нежелатинизирующие пластификаторы).

Пластификаторы подразделяются на следующие группы:

- сложные эфиры (фталаты, фосфаты и др.);
- углеводороды и их производные;
- растительные масла и продукты их модификации.

Наибольшее промышленное применение в качестве пластификаторов полимеров нашли сложные эфиры. Объем комплексного производства таких пластификаторов составляет 85 % от общего объема производства всех пластификаторов. Наиболее крупным потребителем эфирных пластификаторов является производство гибкого поливинилхлорида (ПВХ) — 80-85 %, далее: поливинилацетата — 4,5 %, целлюлозы – 4 % и синтетического каучука – 2 %. Лакокрасочная промышленность применяет в качестве пластификаторов в основном сложные эфиры, а также касторовое масло, хлорпарафин и некоторые другие материалы. Из сложных эфиров наибольший практический интерес представляют эфиры фталевой

(фталаты), фосфорной (фосфаты), себаценовой (себаценоваты) и адипино-
вой кислот (адипинаты) (табл. 3.4).

Основные представители фталатных пластификаторов:

Диметилфталат (ДМФ) — применяется для пластификации поли-
винилацетата, резины, пластмасс, ацетилцеллюлозных лаков. Обладает
довольно высокой летучестью.

Диэтилфталат (ДЭФ) — применяют в качестве пластификатора
для нитроцеллюлозных и этилцеллюлозных лаков и пластмасс.

Дибутилфталат (ДБФ) — применяется для пластификации ПВХ и
его сополимеров, нитроцеллюлозы, ацетобутираля, полистирола, полиме-
тилметакрилата, поливинилацетата, синтетического каучука. Недоста-
тком является относительно высокая летучесть.

Диоктилфталат (ДОФ) — применяется для пластификации ПВХ и
его сополимеров, полистирола, поливинилбутираля, смешанных и про-
стых эфиров целлюлозы. Обладает малой летучестью.

Фталаты нашли широкое применение благодаря хорошей ста-
бильности, способности придавать полимерам хорошую морозостойкость
и высокие диэлектрические показатели.

По показателям пластификаторы должны соответствовать требо-
ваниям и нормам, указанным в табл.3.5.

Фосфаты придают полимерам огнестойкость, а также хорошую
морозостойкость. Основные их представители: триоктилфосфат, трибу-
тилфосфат, три-(2-этилгексил)фосфат, трикрезилфосфат. Применяются
они для пластификации ПВХ, лакокрасочных материалов на основе хло-
рированного ПВХ, нитролаков и нитрозмалей, эфиров целлюлозы. Наи-
более токсичный из них трикрезилфосфат.

Адипинаты и себаценоваты придают полимерам высокую морозо-
стойкость, эластичность при низких температурах. Эфиры адипиновой
кислоты более летучи, чем себаценовой кислот. Основные представите-
ли: дибутилсебаценоват (ДБС) и диоктилсебаценоват (ДОС) — применяются
для пластификации виниловых полимеров, эфиров целлюлозы, каучуков.
Диоктиладипинат (ДАО) применяют для пластификации ПВХ и других
полимеров.

Таблица 3.4

Марочный состав и условное обозначение пластификаторов

Марка	Условное обозначение	Эмпирическая формула	Молекулярная масса
Диметилфталат (диметиловый эфир ортофталевой кислоты)	ДМФ	$C_{10}H_{10}O_4$	194,19
Дибutilфталат (ди- <i>n</i> -бутиловый эфир ортофталевой кислоты)	ДБФ	$C_{16}H_{22}O_4$	273,35
Ди-(2-этилгексил)-фталат (ди-2-этилгексильный эфир ортофталевой кислоты)	ДОФ	$C_{24}H_{38}O_4$	390,56
Ди-(<i>n</i> -алкил)-фталат (ди- <i>n</i> -алкиловый эфир ортофталевой кислоты и спиртовых фракций C_7 - C_9 , в которых радикал алкил имеет нормальное строение и содержит преимущественно 7-9 атомов углерода)	ДАФ-789	$C_8H_4O_4P_2$	390,0
Ди-(2-этилгексил)-адипинат (ди-2-этилгексильный эфир адипиновой кислоты)	ДОА	$C_{22}H_{42}O_4$	370,57
Дибutilсебацинат (ди- <i>n</i> -бутиловый эфир себаценовой кислоты)	ДБС	$C_{18}H_{34}O_4$	314,46
Ди-(2-этилгексил)-себацинат (ди-2-этилгексильный эфир себаценовой кислоты)	ДОС	$C_{26}H_{50}O_4$	426,68

Таблица 3.5

Физико-химические показатели пластификаторов

Наименование показателя	Норма для пластификатора						
	ДМФ	ДБФ	ДОФ	ДАФ-789	ДОА	ДБС	ДОС
1. Температура кипения, °С при давлении $1 \cdot 10^5$ Па (760мм рт. ст.)	282	340	386	-	-	345-349	-
2. Температура застывания, °С	0	-40	-50	-40	-70	-12	-60
3. Показатель преломления при 20°С	1,5132-1,5134	1,492-1,494	1,488-1,487	1,483-1,490	1,4460-1,4480	1,4410-1,4450	1,4500-1,4540
4. Динамическая вязкость, Па·с· 10^3 при 25°С	11,4	19-20	80-85	32-38	12-16	7-11	19-23
5. Упругость паров, Па (мм рт. ст.) при температуре:							
150 °С	1666 (19,5)	133,3 (1)	6,7 (0,05)	-	13,3 (0,1)	-	-
200 °С	13330 (160)	2985 (22,4)	267 (2)	-	333 (2,5)	-	-
6. Массовая доля летучих веществ при 100°С за 6 ч, %	-	0,3	-	-	-	0,10	-
7. Массовая доля влаги, %	0,25	0,07	0,07	0,1	0,1	0,1	0,05-0,1
8. Растворимость в воде, %, при температуре, °С:							
20	0,4					0,004	0,025
25			0,005		0,01		
30		0,001					

Вторичные пластификаторы не используются самостоятельно, но могут частично заменять первичные. Цена вторичных пластификаторов, естественно ниже, поэтому многие производители стараются их использовать.

Классическими примерами вторичных пластификаторов являются хлорпарафины, а также ЭДОС и его аналоги. Удешевляя (по сравнению с ДОФ) продукцию, эти пластификаторы ухудшают ряд свойств пластикаторов. Хлорпарафины увеличивают плотность пластика и снижают его термостабильность.

Пластификатор ЭДОС – это малолетучая легкоподвижная маслянистая жидкость со слабым специфическим запахом, представляет собой смесь производных 1,3-диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров и имеет следующий химический состав, в мас. %:

4-метил-4-оксиэтил-1,3-диоксан -1-3;

1-(4-метил-1,3-диоксан-4-ил)-8,8-диметил-3,5,7-триоксанонан-10-15;

1-(4-метил-1,3-диоксан-4-ил)-6-(4,4-диметил-1,3-диоксан-5-ил)-2,4-диоксаген -6-16;

1,7-бис-(4-метил-1,3-диоксан-4-ил)-3,5-диоксагептан -40-60;

1,9-бис-(4-метил-1,3-диоксан-4-ил)-3,5-триоксанонан -2-10.

ЭДОС является смесью побочных продуктов производства изопрена, состав его нестабилен, а летучесть заметно выше, чем у ДОФ. Помимо ЭДОС в настоящее время на рынке имеется целый ряд его аналогов, характеристики которых даже несколько хуже. При введении этих пластификаторов в композицию (особенно в больших количествах) могут возникать проблемы с переработкой пластика, пористостью, стабильностью цвета и выпотеванием на поверхность.

На первом месте по потреблению пластификаторов находятся эфиры фталевой кислоты, на долю которых приходится 95 % общего потребления эфирных пластификаторов, из них: 8 % – фталаты бутиловых спиртов (ДБФ, диизобутилфталат); 55 % – фталаты октиловых спиртов (ДОФ, диизооктилфталат); 32 % – фталаты спиртов C9-C10 (диизононилфталат, диизодецилфталат); 5% – другие эфиры фталевой кислоты.

Лидирующее положение диоктилфталата (ДОФ), определяется прежде всего развитием производства гибкого ПВХ — самого большого потребителя ДОФ. Пластификатор ДОФ имеет хорошие свойства: устойчив к экстракции водой и маслами; обладает умеренной летучестью, хорошими характеристиками при низких температурах и самой низкой ценой из всех фталатов. Замена ДОФ на другие пластификаторы не всегда возможна, так как влечет за собой увеличение стоимости продукта, и, кроме того, не всегда достигаются такие качества конечного продукта, как гибкость и прозрачность.

В настоящее время продукция на основе спиртов С9 и С10 приходит на смену пластификаторам на основе спирта С8 (табл.3.6). Более высокая молекулярная масса пластификатора обеспечивает пониженную миграцию в процессе эксплуатации и отсутствие запаха в готовых изделиях.

Таблица 3.6

Физико-химические показатели пластификаторов на основе спиртов С9

Наименование показателя	Диизононил-фталат	Диизононил-адипинат
Внешний вид	Прозрачная жидкость без механических примесей	Прозрачная жидкость без механических примесей
Минимальное содержание эфира, %	99,5	99,5
Цветность по платино-кобальтовой шкале	20-25	40
Кислотное число, мг КОН/г	0,02-0,05	max 0,07
Содержание воды, %	0,05-0,1	max 0,01
Динамическая вязкость при 20°C, мПа·с	-	17-21
Плотность при 20°C, г/см ³	0,971-0,977	0,918-0,922
Коэффициент преломления	1,482-1,488	1,448-1,451

Фактор замещения для умеренно замещенного диизононилфталата составляет 1,06, что показывает меньшую пластифицирующую способность по сравнению с ДОФ. Иными словами, для достижения одинаковой мягкости количество диизононилфталата должно быть на 6 % больше. Преимуществом диизононилфталата является обеспечение хороших низкотемпературных свойств при существенно меньшей летучести.

Европейский ассортимент пластификаторов производства BASF включает такие наименования, как Palatinol® N (ди(изононил)фталат DINP), Palatinol® 10-P (фталаты изомерных спиртов C10 DPHP), Plastamoll DNA (диизонониладипинат) и Hexamoll® (ди(изононил)циклогексан – 1,2-дикарбоксилат DINCH), а также специальные пластификаторы. Продукт Hexamoll® DINCH был специально разработан для тех областей применения, где предъявляются самые жесткие требования (игрушки, медицинские товары). Пластификатор марки Palatinol® 10-P отличается превосходной стойкостью к погодным воздействиям; он используется преимущественно при облицовке крыш и плавательных бассейнов, а также для производства брезента и кабельной продукции. Palatinol® N – это универсальный продукт, применяемый при изготовлении напольных покрытий, ковровых настилов и т.п.

3.3. АНТИПИРЕНЫ

Некоторые области применения пластмасс, такие как строительство, транспорт, добыча полезных ископаемых, электроника, бытовая техника, предъявляют к материалам строгие требования в отношении пожарной безопасности.

Горючесть полимеров обусловлена высоким содержанием углерода и водорода, из которого состоят макромолекулы. При нагревании макромолекулы легко распадаются на низкомолекулярные насыщенные и ненасыщенные углеводороды, которые подвергаются экзотермическим реакциям окисления (Табл.3.7).

Природа большинства полимерных материалов такова, что их невозможно сделать полностью пожаробезопасными. Единственное, что

можно сделать – это снизить их способность к возгоранию и поддержанию горения. Для этой цели применяются добавки, затрудняющие воспламенение и снижающие скорость распространения пламени – антипирены (flame retardants).

Таблица 3.7

Горючесть наиболее распространенных термопластов

Материал	Продукты пиролиза	Продукты горения	Температура зажигания, °С по ASTM 1929-68	Кислородный индекс, % по ASTM 2863-76
Полиолефины	Олефины, парафины, алициклические остатки углеводородов	CO, CO ₂	343	17,4
Полистирол	Мономеры, димеры, тримеры стирола	CO, CO ₂	360	18,3
Полиакрилаты	Мономеры	CO, CO ₂	338	17,3
ПВХ	HCl, ароматические углеводороды	HCl, CO, CO ₂	454	47 (самозатухающий)
Поликарбонат	CO ₂ , фенол	CO, CO ₂	482	27
Полиамид 6,6	Амины, CO, CO ₂	CO, CO ₂ , NH ₃ , амины	424	28,7 (самозатухающий)
Полиэфир	Стирол, бензойная кислота	CO, CO ₂	485	22,8

Действие антипиренов основано на изоляции одного из источников пламени – тепла, горючего или кислорода. Для защиты изделий из пластмасс обычно используются комбинации антипиренов разного типа действия, обладающие синергическим эффектом. Опыт показывает, что самое опасное при пожаре – это густой дым и токсичные продукты горения, поэтому в последнее время разработки в области антипиренов направлены именно на предотвращение образования дыма и токсичных газов.

Антипирены делятся на 3 большие группы:

- добавки, химически взаимодействующие с полимером;
- интумесцентные добавки;
- добавки, механически смешиваемые с полимером.

Добавки первого типа применяются в основном для реактопластов (эпоксидных, ненасыщенных полиэфирных и т.п. смол). В полиэфирных смолах чаще используется дибромнеопентил гликоль (DBNPG), а для эпоксидных лучшей системой признаны органические соединения фосфора. Эти соединения встраиваются в химическую сетку реактопластов и не ухудшают физико-механических свойств изделий.

Добавки второго типа останавливают горение полимера на ранней стадии, т. е. на стадии его термического распада, сопровождающегося выделением горючих газообразных продуктов. Интумесцентный процесс заключается в комбинации коксообразования и вспенивания поверхности горящего полимера. Образующийся вспененный ячеистый коксовый слой, плотность которого уменьшается с ростом температуры, предохраняет горящий материал от воздействия теплового потока или пламени.

Добавки третьего типа применяются для термопластов, реактопластов и эластомеров. Существует несколько типов таких добавок, из которых наиболее распространены три: галогенсодержащие, фосфоросодержащие и гидроксиды металлов.

Галогенсодержащие антипирены. Эффективность галогенсодержащих антипиренов возрастает в ряду $F < Cl < Br < I$. Чаще всего в качестве антипиренов применяются хлор- и бромсодержащие соединения, так как они обеспечивают наилучшее соотношение цена/качество. Номенкла-

тура и объём использования бромсодержащих антипиренов больше, чем хлорсодержащих. Бромсодержащие антипирены намного более эффективны, чем хлорсодержащие, так как продукты их горения менее летучи. Кроме того, хлорсодержащие антипирены выделяют хлор в широком интервале температур, поэтому содержание его в газовой фазе низкое, а бромсодержащие антипирены разлагаются в узком интервале температур, обеспечивая таким образом оптимальную концентрацию брома в газовой фазе. Соединения фтора и иода не применяются в качестве антипиренов, так как соединения фтора малоэффективны, а соединения иода обладают низкой термостабильностью при переработке. Применение хлора в последнее время сильно сократилось в связи с давлением общественных организаций, обеспокоенных токсичностью данных соединений.

Было доказано, что при сжигании бромсодержащих антипиренов не выделяется токсичных соединений (диоксинов и фуранов). Безопасность соединений брома была подтверждена следующими организациями: Агентство защиты окружающей среды США, ООН, Всемирная организация здравоохранения, Европейская организация экономического сотрудничества и развития.

Также следует обратить внимание на такой немаловажный фактор, как вторичная переработка материалов, содержащих антипирены. По последним данным, пластмассы, содержащие в качестве антипиренов соединения брома легко подвергаются вторичной переработке благодаря высокой термостабильности таких антипиренов.

Бромсодержащие антипирены: могут быть ароматическими и алифатическими. Алифатические соединения брома более активны, но менее стабильны при переработке, поэтому наиболее широко распространены ароматические бромсодержащие антипирены.

Ведущий мировой производитель антипиренов – компания Great Lakes – выпускает 27 наименований бромсодержащих соединений шести основных типов. Остальные производители (Dead Sea Bromine Group, Albermarle и т.д.) помимо этих шести типов выпускают ещё несколько.

Полибромдифенил оксид (PBDO) и его производные. Подходят для большинства пластмасс, кроме вспененного полистирола. В настоя-

щее время применение таких соединений сокращается в связи с давлением экологических организаций.

Дибромнеопентил гликоль (DBNPG) и его производные. Применяется для полиэфирных смол в процессе синтеза. Содержит 60% брома. Обладают высокой термостабильностью и химстойкостью. Высокоэффективный антипирен. Высокая светостойкость. Может также использоваться в жёстких полиуретановых пенах.

Дибромстирол, и его производные, включая привитые сополимеры с полипропиленом. Рекомендованы для АБС пластиков, полистирола, конструкционных термопластов, ненасыщенных полиэфиров и полиуретанов. Не рекомендованы для использования в ПВХ, вспененном полистироле и жёстких полиуретановых пенах.

Гексабромциклододекан используется в ударопрочном полистироле и полиолефинах, в том числе и вспененных.

Пентабромбензил акрилат разработан для конструкционных термопластов и производится только компанией Dead Sea Bromine Group. Используется при реакционной экструзии для сополимеризации с полиамидами, термопластичными полиэфирами и поликарбонатом, позволяя получить класс V-0 по UL-94 без ухудшения физико-механических свойств полимера.

Может применяться также и для наполненного полипропилена. Благодаря высокой молекулярной массе не мигрирует, обладает высокой термостабильностью, химстойкостью. Улучшает совместимость наполнителя (стекловолокна) с полипропиленом.

Бромированные эпоксиолигомеры (БЕО) применяются для конструкционных термопластов (ПЭТ, ПБТ, ПА6, ПА66 и т.д.), термопластичных полиуретанов и смесей ПК/АБС. Благодаря высокой молекулярной массе не мигрирует, обладает высокой термостабильностью, химстойкостью.

Тетрабромфталевый ангидрид и его производные. Используется в реактопластах и полиуретанах. Может использоваться в ПВХ и термоэластопластах.

Трибромнеопентанол (ТВНРА) содержит 70% алифатически присоединенного брома, вводится на стадии синтеза, химически взаимодействует с полимером. Обладает очень высокой термо- и светостойкостью. Не подвержен гидролитической деструкции. Хорошо растворим в полиолах, что делает его особенно подходящим для изготовления негорючих полиуретанов.

Трибромфенол и его производные. Используется для полистирола и его сополимеров (УПС, АБС), поликарбоната, полиамида, вспененного полиуретана и реактопластов. Не подходит для полиолефинов и ПВХ.

Бромированный триметилфенил индан (разработка компании Dead Sea Bromine Group). Содержит 73% ароматически присоединённого брома, обеспечивая прекрасную термостабильность, что особенно важно при переработке конструкционных пластмасс. Позволяет повысить ударную вязкость и текучесть расплава термопластов.

Хлорсодержащие антипирены содержат большое количество хлора и действуют в газовой фазе. Чаще всего используются в комбинации с оксидами сурьмы в качестве синергиста.

Они относительно дешевы, обладают высокой светостабильностью, но требуется большое количество антипиренов данного типа для достижения желаемого класса пожаробезопасности. Они, в целом, менее термостабильны, по сравнению с бромсодержащими, и более склонны вызывать коррозию оборудования.

Применяются в основном 3 типа хлорсодержащих антипиренов:

- хлорированные парафины;
- хлорированные алкилфосфаты;
- хлорированные циклоалифатические углеводороды.

Хлорпарафины выпускаются с содержанием хлора до 72% в жидкой или твёрдой форме, в зависимости от длины углеводородного радикала, на основе которого они синтезированы. Чаще всего используются в качестве пластификаторов ПВХ совместно с ДОФ или ДБФ. Основное применение – линолеум и кабельная изоляция.

Хлорированные алкилфосфаты выпускаются в трёх основных модификациях:

- три(2-хлорэтил)фосфат (ТСЕР);
- три(2-хлор1-метилэтил)фосфат (ТСПР);
- три(2-хлор(1-хлорметил)этил)фосфат (ТДРР).

В основном данные соединения вводятся в полиуретановые пены в количестве от 5 до 15% в зависимости от плотности пены и требований к конечной продукции.

Хлорированные циклоалифатические углеводороды. Основной представитель соединений данного класса – додекахлордиметилдибензоциклооктан. Это соединение может применяться для широкого спектра полимеров, включая полиамиды и полиолефины. Часто используется совместно с синергистами, такими как оксид сурьмы и борат цинка. Данный антипирен обладает комплексом ценных свойств:

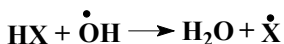
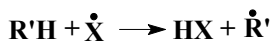
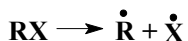
- высокая теплостойкость – до 320⁰С;
- высокая светостойкость;
- не мигрирует на поверхность;
- не пластифицирует полимер;
- образует очень мало дыма;
- низкая плотность и низкая цена.

Механизм действия галогенсодержащих антипиренов. Горение полимеров представляет собой очень сложный физико-химический процесс, включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе (а также химические реакции превращения и окисления газовых продуктов), так и физические процессы интенсивных тепло- и массопередачи. Реакции в конденсированной фазе фактически приводят к двум основным типам продуктов: 1) газообразным веществам (горючим и негорючим) и 2) твердым продуктам (углеродсодержащим и минеральным). При протекании реакции в газовой фазе в предпламенной области образуются топливо для пламени, сажа и пр.

В результате термической деструкции полимеров выделяются летучие продукты распада, содержащие группы С-С и С-Н, которые образуют свободные радикалы, вступающие в реакцию с кислородом. Полагают, что способность к возгоранию и скорость распространения пламени

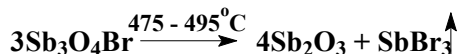
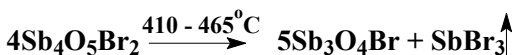
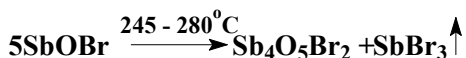
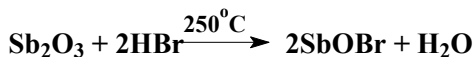
зависят от скорости образования радикалов $\text{HO}\cdot$. Реакции, приводящие к образованию CO_2 и H_2O сильно экзотермичны, т.е. проходят с выделением большого количества тепла. Это тепло создаёт условия для автоускорения реакций окисления и последующего горения.

При высоких температурах антипирены RX разлагаются с образованием галогенрадикалов, реагирующих преимущественно с очень активными радикалами $\text{HO}\cdot$.



Эффективность галогенсодержащих соединений определяется тем, насколько легко могут диссоциировать связи $\text{C}-\text{X}$. То есть, эффективность антипирена зависит не только от содержания галогена, но и от радикала, к которому он присоединён.

Синергические смеси. Большая часть галогенсодержащих антипиренов применяется в виде синергических смесей с оксидами сурьмы. Сам по себе оксид сурьмы не задерживает горения, так как плавится при температурах выше температур воспламенения большинства пластмасс. Однако в смеси с галогенсодержащими соединениями оксид сурьмы образует галогениды и оксигалогениды сурьмы, которые при температуре воспламенения находятся в газообразном состоянии и разбавляют горючие газы. Кроме того, галогениды и оксигалогениды действуют как поглотители радикалов $\text{OH}\cdot$, аналогично действию HCl и HBr . Ниже приведён примерный механизм реакций.



Оксиды сурьмы часто используются для повышения огнестойкости ПВХ, из-за синергического эффекта с хлором, содержащимся в исходном полимере.

Не рекомендуется использовать оксиды сурьмы в прозрачных и полупрозрачных изделиях. В этом случае и для производства изделий с улучшенными электроизоляционными свойствами в качестве синергиста может использоваться оксид железа. Комплексные исследования показали, что оксид сурьмы не является канцерогенным соединением.

Критерии выбора галогенсодержащего антипирена. При выборе антипирена необходимо учитывать несколько факторов, главный из которых – тип полимера и требования по огнеопасности. Другим важным условием является поведение антипирена при переработке в изделие – то есть термостабильность, температура плавления, качество смешения с полимером. Эффективность антипиренов не зависит от степени их диспергирования или растворимости в полимере, так как большинство реакций, связанных с торможением горения происходит в газовой фазе. Поэтому эффективность добавок определяется по скорости диффузии галогенрадикалов и скорости их взаимодействия со свободными радикалами. Необходимо также учитывать влияние антипирена на физико-механические, электрические и прочие свойства, определяемые конечным применением изделия. Вот здесь как раз и оказывается важным фактор равномерного диспергирования. Более того, рекомендуется выбирать антипирен таким образом, чтобы галогенрадикалы образовывались при той же температуре, что и горючие продукты пиролиза полимера. Таким образом, поглотители свободных радикалов окажутся в газовой фазе одновременно с топливом, что обеспечит максимальную эффективность действия антипирена. Скорость образования галогенрадикалов должна быть такой, чтобы улавливание активных радикалов могло происходить в течение всего времени, пока температура на поверхности остаётся выше температуры возгорания летучих.

Фосфорсодержащие антипирены. Фосфорсодержащие соединения могут быть органическими и неорганическими. Они активны в газовой или конденсированной фазе, а иногда и в обеих. Полагают, что со-

единения фосфора действуют в газовой фазе через образование радикалов PO^{\bullet} , поглощающих активные радикалы H^{\bullet} и OH^{\bullet} , которые способствуют распространению пламени.

Действие в конденсированной фазе заключается в том, что при разложении антипирена образуются остатки фосфорной кислоты, которые выступают как дегидратирующие агенты, способствуя образованию карбонизированных структур. При этом также может образовываться аэрозоль, способствующий дезактивации радикалов за счёт эффекта стенки.

Номенклатура фосфорсодержащих соединений довольно широка, и для начала можно разделить их на 2 группы – галогенсодержащие и не содержащие галогенов.

Достоинство соединений, содержащих галоген и фосфор, заключается в том, что они, во-первых, отщепляя при разложении галогенрадикалы, дезактивируют по обычному для галогенов механизму активные радикалы H^{\bullet} и OH^{\bullet} и, во-вторых, способствуют образованию карбонизированных структур по описанному выше механизму.

Ко второй группе относятся красный фосфор, водорастворимые неорганические фосфаты, нерастворимый фосфат аммония и полифосфаты, органофосфаты и фосфонаты, а также фосфиноксиды.

Красный фосфор является прекрасным антипиреном для гетероцепных полимеров (ПЭТ, ПК и т.п.). Специально обработанный красный фосфор используется для огнезащиты электротехнических изделий из полиамидов. В комбинации со вспенивающими и карбонизирующими агентами применяется в интумесцентных антипиренах. Применение фосфора ограничено его токсичностью и красным цветом.

Триарилфосфаты. Трифенилфосфат (TRP) применяется в смесях ПК/АБС и полифениленоксиде. Трикрезилфосфат (TCP) в основном используется в ПВХ в качестве пластификатора, повышающего огнестойкость, и в стиролсодержащих полимерах.

Диарил фосфаты (RDP и BDP) – бесцветные жидкости, используемые в основном в смесях ПК/АБС, ПБТ, ПФО. Это низколетучие, теплостойкие продукты, с более низким, по сравнению с триарилфосфатами, пластифицирующим эффектом. Обычно достаточно 10-15% таких соеди-

нений для достижения соответствующего класса огнестойкости по UL-94. Обладают высокой стойкостью к гидролитической деструкции.

Алкилфосфонаты. Высокая эффективность соединений данного класса обусловлена большим содержанием фосфора. Однако высокая летучесть таких антипиренов ограничивает их применение в жёстких полиуретановых пенах и высоконаполненных полиэфирах.

Олигомерные циклические фосфонаты. Высокая вязкость таких соединений усложняет их использование в чистом виде. Чаще всего используются суперконцентраты. В основном применяются для изготовления негорючих волокон из ПЭТ, при содержании 6% активного компонента в ПЭТ удовлетворяют всем требованиям к такой продукции. Благодаря низкой летучести могут использоваться в жёстких полиуретановых пенах.

Гидроксиды металлов. Гидроксиды алюминия и магния занимают первое место среди антипиренов по объёму применения (более 40% всего объёма антипиренов). Это обусловлено их низкой стоимостью по сравнению с системами на основе галогенов или фосфора. Неорганические гидроксиды легки в обращении и нетоксичны.

Правильно подобранная система на основе гидроксида металла позволяет получить дешёвый негорючий материал с небольшим количеством дыма, выделяющегося при разложении.

Применение гидроксидов в качестве антипиренов постоянно возрастает, что обусловлено давлением экологических организаций, обеспокоенных влиянием галогенсодержащих соединений на окружающую среду.

Гидроксид алюминия (ATH) применяется в эластомерах, реактопластах и термопластах. Разлагается при температурах 190 - 230⁰С в зависимости от размера частиц (0,25-3 мкм). Одна из основных областей применения – повышение огнестойкости бутадиен-стирольного латекса, используемого при производстве ковровых покрытий. Также он широко используется для изготовления негорючей эластомерной кабельной изоляции, ленточных транспортёров, кровельных материалов и шлангов. Наибольшая эффективность наблюдается при введении гидроксида алю-

миния в кислородсодержащие полимеры (ПЭТ, ПБТ, ПА). Возможно использование для повышения огнестойкости ненасыщенных полиэфиров, применяемых в различных областях.

Применение гидроксида алюминия особенно быстро увеличивается в Европе, где экологические организации особенно влиятельны. Этот антипирен широко применяется в полиолефинах, ПВХ, термоэластопластах и т.д.

Гидроксид магния (МН) представляет собой белый порошок с размером частиц от 0,5 до 5 мкм. Так же как и гидроксид алюминия, для достижения соответствующего огнезащитного эффекта вводится в количестве 50-70% от массы полимера. Гидроксид магния дороже, чем гидроксид алюминия, поэтому объём применения на порядок меньше. Но у него есть одно неоспоримое преимущество – он обладает более высокой теплостойкостью (до 300⁰С), поэтому может применяться при переработке конструкционных термопластов. В основном используется в полипропилене, АБС пластиках и полифениленоксиде. Не рекомендуется использовать этот антипирен в термопластичных полиэфирах (ПЭТ, ПБТ), так как он ускоряет деструкцию таких полимеров.

Механизм действия гидроксидов металлов. Гидроксиды металлов под воздействием высоких температур разлагаются с выделением воды.

Реакция разложения является эндотермической, что приводит к охлаждению субстрата до температур ниже точки воспламенения. Образование воды способствует разбавлению горючих газов, выделяющихся при разложении, ослабляет действие кислорода и уменьшает скорость горения. Эффективность гидроксидов прямо пропорциональна их содержанию в полимере.

В некоторых тестах, используемых для оценки электротехнических изделий и кабельной изоляции, основными параметрами являются самозатухание материала и стойкость к возгоранию. Гидроксиды металлов подходят для применения в этих областях. Более того, после разложения образуется теплоизолирующий слой, который также предотвращает выделение дыма.

Основным недостатком гидроксидов металлов является высокая дозировка (50-70%) для прохождения тестов. Высокая дозировка приводит к сильному росту вязкости при переработке в изделия и к снижению физико-механических свойств. Многочисленные исследования направлены на устранение этих недостатков.

Основные направления модификации гидроксида алюминия направлены на повышение его терmostойкости. Этого можно достичь при реакции АТН со щавелевой кислотой, что даёт основной оксалат алюминия (ВАО) с терmostабильностью до 330⁰С. Модификацию также производят реакцией с фосфорной кислотой или её эфиром, в результате чего получают фосфинаты алюминия. Наибольшая эффективность фосфинатов алюминия была отмечена в кислородсодержащих полимерах (ПЭТ, ПБТ) и полиамидах. Достаточно 15-20% антипирена, чтобы достичь класса V0 по UL-94 и кислородного индекса 41%. Но и у этих соединений есть недостатки – они неприменимы в полиолефинах и АБС, кроме того, они существенно дороже, чем гидроксиды.

Антипирены других классов

Меламин и его производные – небольшой, но довольно быстро развивающийся сегмент рынка. Включает в себя меламин, его гомологи и соли с органическими и неорганическими кислотами (борной, циануровой и фосфорной). Основной производитель добавок этого типа – компания DSM. Меламинсодержащие антипирены обладают комплексом ценных свойств – огнезащитное действие происходит и по физическому (эндотермическое разложение, интумесценция, разбавление горючих газов) и по химическому (поглощение радикалов и образование углеродистых структур) механизмам. Более того, меламинсодержащие соединения недороги, нетоксичны и не вызывают коррозии оборудования.

В настоящее время применяются в основном во вспененных и термопластичных полиуретанах, полиамидах. Также ведутся разработки меламинсодержащих антипиренов для полиолефинов и термопластичных полиэфиров.

Борат цинка может применяться для огнезащиты ПВХ, полиолефинов, полиамидов, эластомеров и эпоксидных смол. В галогенсодер-

жащих системах используется совместно с оксидом сурьмы, а в безгалогенных – с гидроксидами металлов или красным фосфором.

Кремнийорганические соединения образуют защитный слой на поверхности изделия. Модифицированные кремнийорганикой полиуретаны обладают лучшей огнестойкостью по сравнению с необработанными. Разработаны добавки на основе кремнийорганических соединений для ПК и смесей ПК/АБС. Полученные материалы обладают высокими физико-механическими свойствами и прекрасной огнестойкостью (V0 по UL-94).

Нанокompозиты – полимеры, наполненные слоистыми ультрамикродисперсными наполнителями, в основном, каолином. Были проведены исследования нанокompозитов на основе ПА6 и ПС, показавшие, что скорость тепловыделения снижается на 63% при введении 5% ультрамикродисперсного каолина. При горении образуется слой, действующий как теплоизолятор и препятствующий выделению горючих газов.

Вспенивающийся графит. При нагревании слоя специального графита его толщина увеличивается примерно в 100 раз подобно интумесцентным добавкам. Слоистая структура графита позволяет внедрять другие молекулы между слоями, например серную или азотную кислоту. Производители таких материалов заявляют, что при переработке антипиренов не выделяется кислоты, но, тем не менее, некоторые производители негорючих материалов используют эти добавки в сочетании с карбонатом кальция, поглощающим кислоты. Под воздействием тепла внедрённые в графит молекулы разлагаются с выделением газа, за счёт чего и происходит вспенивание.

Вспенивающийся графит может использоваться для защиты термо- и реактопластов. Обычно он используется в комбинации с фосфорсодержащими соединениями, оксидами сурьмы или гидроксидами металлов, которые создают подложку для слоя вспененного графита.

Недостатком графита является чёрный цвет и электропроводность, что ограничивает его применение.

Стандарты и методы тестирования

Существует множество различных стандартов и методик исследования горючести полимеров, что связано с условиями работы в конкретных условиях какой-либо отрасли. Условия работы и требования к пластмассам, применяемым, например, в строительстве, общественном транспорте и электротехнике сильно отличаются. Более того, национальные стандарты также отличаются. Наиболее распространённым для пластмасс является стандарт UL-94, подразделяющий материалы на классы. Показатели приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8

Классы материалов в соответствии со стандартом UL-94

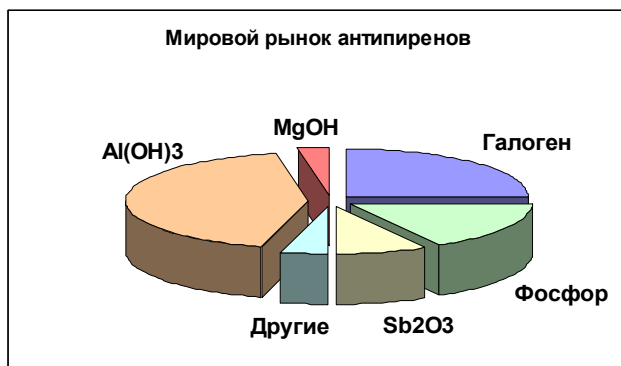
Показатель	V-2	V-1	V-0	HB	5VB	5VA
Количество зажиганий	2	2	2	1	5	5
Время горения после удаления пламени, с	30	30	10	-		
Полное время горения, 5 образцов, 2 зажигания, с	250	250	50	-		
Наличие капель, воспламенивших вату	Да	Нет	Нет	-	Нет	Нет
Максимальное время тления образца, с	60	60	30	-		
Горение образца до зажима	Нет	Нет	Нет	-	Нет	Нет
Максимальное время горения или тления после 5 зажиганий, с	-	-	-	-	60	60
Максимальная скорость горения образца размером от 3 до 13 мм, мм/мин	-	-	-	40	-	-
Максимальная скорость горения образца размером менее 3 мм, мм/мин	-	-	-	75	-	-
Сквозное прогорание пластины	-	-		-	Да	Нет

В настоящий момент подходит к завершению процесс перехода ЕС на единый стандарт материалов для строительства, принятый в 2001 году. В этом стандарте горючесть определяется буквами алфавита А (трудногорючие), Е (краткосрочное сопротивление возгоранию) и F (материалы, не сопротивляющиеся возгоранию).

Для разделения пластмасс на горючие и самозатухающие существует метод определения кислородного индекса КИ(LOI) – минимальная объёмная концентрация кислорода в смеси с азотом, поддерживающая горение образца. Если значение КИ (LOI) больше 22 (содержание кислорода в воздухе), то материал считается самозатухающим.

Тенденции на рынке антипиренов

Мировой рынок антипиренов оценивается примерно в 30% от



общего потребления добавок в полимеры (за исключением пигментов и красителей). Структура рынка антипиренов выглядит следующим образом.

Самым крупнотоннажным анти-

пиреном остаётся гидроксид алюминия, ежегодный рост применения этого материала оценивается в 3%. Это обусловлено дешевизной гидроксидов.

Наибольший рост наблюдается в секторе бромсодержащих антипиренов. Около 8,5% в год против 5% во всей отрасли антипиренов. Даже протесты экологических организаций не в силах помешать росту использования таких композиций, так как до сих пор нет альтернативы этим высокоэффективным соединениям. В то же время использование хлорсодержащих соединений сократится.

Существенный рост применения фосфорсодержащих соединений (7% в год) связан с такими их преимуществами, как низкое дымообразование и отсутствие коррозии оборудования при переработке. Рост применения конструкционных термопластов влечёт за собой рост использования термостойкого гидроксида магния. В настоящий момент всё больше внимания уделяется нанокompозитам, что связано с отсутствием вредного влияния на окружающую среду и эффективностью таких добавок.

3.4. ВСПЕНИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ

Снижение плотности полимерных плёнок, листов, профильных изделий путём придания им ячеистой структуры позволяет получать изделия с большей жёсткостью на единицу массы. Жёсткость пропорциональна кубу толщины, при снижении плотности вдвое из той же массы полимера можно отформовать изделие вдвое толще. Жёсткость такого изделия будет в 8 раз больше. Учитывая, что снижение плотности приводит к линейному снижению жёсткости, суммарный эффект этих двух факторов будет заключаться в увеличении жёсткости в 4 раза при снижении плотности вдвое. Кроме того, вспененные изделия обладают и целым рядом дополнительных преимуществ, таких как тепло- и звукоизоляция, демпфирующие свойства, предотвращение образования усадочных раковин в толстостенных литевых изделиях и различные декоративные эффекты.

Существует три основных метода получения вспененных изделий – с помощью физических газообразователей (т.е. прямой впрыск газа в расплав полимера) или химических газообразователей (т.е. разлагающихся с выделением газа при переработке) и вспенивание в результате химической реакции компонентов при синтезе, как, например, при получении полиуретановых пен. У каждого из этих методов есть свои достоинства и недостатки. Очевидно, что использование физических газообразователей экономически более выгодно, но требует больших капитальных затрат на специальное оборудование и предъявляет строгие требования к производству с точки зрения взрыво- и пожаробезопасности. Химические вспе-

ниватели дорожке, но их можно применять на стандартном оборудовании и не требуются специальные меры пожарной безопасности.

В качестве вспенивающего агента может применяться множество соединений, в зависимости от требуемых свойств готовой продукции и типа используемого материала. Это могут быть как органические, так и неорганические соединения; одним из самых важных материалов является азодикарбонамид (ADC, ЧХЗ-57), потребление которого составляет приблизительно 85% от всех применяемых в Западной Европе вспенивающих добавок. Это соединение используется для вспенивания большинства общетехнических термопластов и эластомеров при литье, экструзии и ротационном формовании.

Основные требования к вспенивающим агентам были сформулированы ещё на начальном этапе развития полимерной науки Р.А. Ридом (Reed R.A., Plastic Progress, 1955). Они актуальны и по сегодняшний день:

- температура разложения вспенивающего агента должна соответствовать режиму переработки полимера;
- выделение газа должно происходить в узком (около 10⁰С) интервале температур, что дает возможность контролировать процесс;
- разложение не должно быть автокаталитическим процессом, чтобы предотвратить перегрев и разложение полимерной матрицы;
- выделяющийся газ должен быть химически инертным, чтобы предотвратить взаимодействие с полимером или оборудованием;
- выделяющийся газ должен быть совместим с расплавом полимера для получения однородной структуры;
- ни сам вспенивающий агент, ни продукты его разложения не должны быть опасными для здоровья;
- продукты разложения должны быть совместимы с полимером, не должны мигрировать или изменять цвет изделия;
- вспенивающий агент должен обладать высоким выходом газа и быть экономически эффективным.

Удовлетворить всем этим требованиям может только идеальный вспенивающий агент, которого не существует в природе. Однако к раз-

личным видам вспененных материалов применяются различные требования, и вполне возможно подобрать подходящий агент, учитывающий только требования к конкретному изделию.

3.4.1. Основные типы вспенивающих агентов

Все химические вспенивающие агенты можно разделить на 3 большие группы по механизму разложения.

1. Соединения, выделяющие газ в результате необратимой реакции разложения при нагреве. К этой группе относятся все органические вспенивающие агенты. Обычно в результате таких реакций выделяется азот, моно- и диоксид углерода и аммиак.

2. Соединения, выделяющие газ в результате обратимых реакций. К этой группе относятся карбонаты и бикарбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов. Обратимый характер реакции разложения может привести к снижению концентрации газа в системе и, как следствие, снижению давления и усадке пены.

3. Комбинация соединений, выделяющих газ в результате химического взаимодействия компонентов смеси. К этой группе относятся смеси карбонатов с органическими или неорганическими кислотами.

Обычно вспенивающие агенты характеризуются по нескольким основным параметрам – температура начала разложения, температура максимального разложения, температурный интервал разложения, объем газа, выделяющегося при данной температуре, экзо- или эндотермический тип реакции разложения. Все вышеперечисленные параметры определяются методами дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), дифференциального термического анализа (DTA) или термогравиметрического анализа (TGA).

Органические вспенивающие агенты

Азодикарбонамид (ADC) представляет собой порошок от светло-желтого до оранжевого цвета в зависимости от размера частиц. Промышленно выпускаются марки с размером частиц от 2,5 до 30 мкм. Все основные марки образуют при разложении приблизительно 230 мл/г газа. Разрешён к применению в изделиях, контактирующих с пищевыми про-

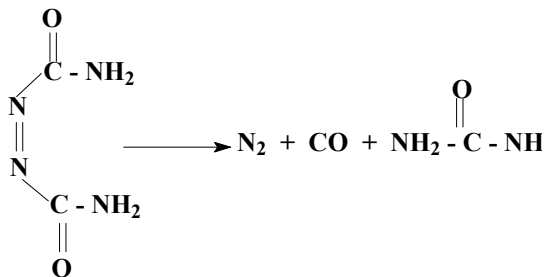
дуктами по европейскому (EU) и американскому (FDA) законодательствам.

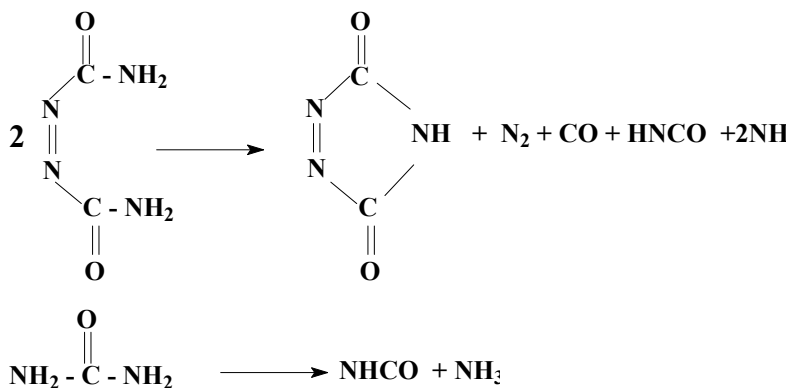
Оптимальная температура, при которой разлагается азодикарбонамид, лежит в интервале 205 - 215⁰С. Реакция экзотермическая и автокаталитическая. При разложении выделяется 86 кал/г (10 ккал/моль) тепла.

Несмотря на то, что азодикарбонамид рекомендуют перерабатывать при температурах выше 210⁰С, фактическое разложение начинается при более низких температурах. Он также будет медленно разлагаться при хранении, например, вблизи батареи отопления. По этой причине все вспениватели должны храниться в прохладных складских помещениях, и максимальная температура хранения не должна превышать 50⁰С.

Основной газ, выделяющийся во время переработки, – азот. Материал не разлагается полностью до газообразных продуктов. При разложении образуется 35% газа, 40% твердого остатка, и 25% сублимата. Газ состоит из 65% азота, 32% монооксида углерода и 3% других газов, включая аммиак и диоксид углерода. Аммиак образуется в основном при высоких температурах. Твердые остатки и сублимат – 60% уразола, 35% циануровой кислоты, 3% диамида гидразодиугольной кислоты и 2% циамелида и карбамида (мочевина). В процессе разложения желтый в своей основной форме азодикарбонамид образует твердый остаток белого цвета.

В процессе разложения азодикарбонамида осуществляется несколько реакций, основные из которых показаны ниже.





Образование аммиака при разложении ограничивает применение азодикарбонамида для вспенивания полимеров, чувствительных к аммиаку, таких как поликарбонаты или термопластичные полиэфир (ПЭТ, ПБТ).

Методы воздействия на процесс разложения азодикарбонамида

Температура. С повышением температуры скорость разложения азодикарбонамида и выход газа увеличиваются, а индукционный период сокращается.

Активаторы (Kickers). Существует целый ряд полимеров, таких как ПВХ, полиэтилен, сополимеры этилена, которые перерабатываются при температурах ниже температуры разложения азодикарбонамида. Для переработки таких материалов используют азодикарбонамид со специальными добавками, так называемыми активаторами (kickers), позволяющими снизить температуру разложения до 150⁰С. В качестве активаторов может использоваться широкий спектр соединений, таких как органические соли или оксиды металлов (обычно цинка), которые при переработке ПВХ служат стабилизаторами, полиолы, карбамид (мочевина), который выделяется в процессе разложения азодикарбонамида, амины, органические кислоты и основания, а также некоторые наполнители и пигменты.

Снижение температуры разложения в присутствии активаторов на основе солей металлов обычно связывают с образованием нестабильных азодикарбоксилатов соответствующих металлов. Так, небольшие до-

бавки цинк-калиевого активатора при температуре 150°C увеличивают не только скорость разложения, но и выход газа. Выбор металла играет основополагающую роль, т.к. некоторые из них, такие как барий, образуют очень стабильные соединения, не оказывающие влияния на процесс разложения.

С целью обеспечения максимальной площади контакта активатора и частиц азодикарбонамида осуществляется совместная микронизация (интенсивное дробление) крупных частиц этих материалов. Испытания показывают большую эффективность такого метода, чем простое смешение двух микронизированных порошков.

Размер частиц. На процесс разложения азодикарбонамида влияют не только температура и активаторы, но и размер частиц, а точнее площадь поверхности. Промышленно выпускается широкий диапазон марок азодикарбонамида с различным размером частиц, причем наиболее тонкодисперсные марки используются для низкотемпературной переработки, зачастую в сочетании с активаторами. Марки с небольшим размером частиц (3-5 мкм) обладают развитой поверхностью и более чувствительны к действию активаторов.

Крупнозернистые марки также обладают преимуществами, главным образом облегчая условия дозировки азодикарбонамида и его диспергирование.

Очевидно, что для вспенивания таких материалов, как ПВХ-пластизоли, перерабатываемых при низкой температуре, больше подходят марки с размером частиц 3-5 мкм и площадью поверхности более 2 м²/см³. Для вспенивания сшитого ПЭ предпочтительнее крупнодисперсные марки с размером частиц 12-20 мкм и площадью поверхности менее 1 м²/см³.

При одинаковой температуре и в присутствии активатора азодикарбонамид с меньшим размером частиц (и, следовательно, большей удельной поверхностью) разлагается быстрее.

Ингибиторы разложения. Помимо активаторов разложения существуют и ингибиторы, позволяющие замедлить процесс разложения азодикарбонамида. В основном такие соединения используются в процес-

се, называемом химическое тиснение (chemical embossing). Этот процесс применяется при изготовлении напольных, настенных покрытий и вспененных обоев из пластифицированного ПВХ. Чаще всего в качестве ингибиторов используются ди- и трикарбоновые кислоты, их ангидриды и некоторые производные бензотриазола.

Добавки, предотвращающие образование отложений. Выделяющаяся в процессе разложения циануровая кислота образует отложения на формообразующих поверхностях и литниковых каналах. Эти отложения легко удаляются, но, тем не менее, являются существенным недостатком. Для предотвращения образования циануровой кислоты в рецептуру вводят кристаллогидрат кремниевой кислоты, в результате чего вместо неё образуется большое количество аммиака. Кроме того, кремниевая кислота действует как нуклеирующий агент, повышающий однородность структуры пены.

В тех случаях, когда нужна низкая температура разложения, в качестве активатора совместно с кремниевой кислотой вводится оксид цинка. В связи с тем, что в присутствии кремниевой кислоты выделяется большое количество аммиака, такие рецептуры не могут быть использованы для вспенивания поликарбонатов и термопластичных полиэфиров.

Производные гидразина

4,4-Оксибис(бензолсульфонилгидразид) (OBSH) в основном используется при низкотемпературной переработке и разлагается при 160⁰С с образованием сравнительно небольшого количества азота – 125 мл/г. Реакция разложения экзотермическая, 123 кал/г (44 ккал/моль). Разложение может быть ускорено с помощью активаторов – окислителей или гидроксилсодержащих соединений, таких как алифатические спирты. При разложении это соединение образует неполярные олигомеры, что особенно важно при использовании в процессе вспенивания изоляции электрических кабелей.

n-Голуолсульфонилгидразид (TSH) по свойствам близок к OBSH и длительное время использовался для вспенивания каучука. Несмотря на сниженное в последние годы потребление этого продукта (в сравнении с OBSH и ADC), он обладает существенным преимуществом – разлагается

при низкой температуре – 120⁰С. Часто используется совместно с другими вспенивающими агентами в качестве синергиста, т.к. образующаяся в процессе его разложения вода является инициатором реакции разложения, а продукты его разложения действуют как активаторы.

Тетразолы

5-Фенилтетразол (5-РТ) подходит для чувствительных к аммиаку полимеров, таких как поликарбонаты и термопластичные полиэфиры, потому что при его разложении выделяется только азот. Материал пригоден для высокотемпературной переработки – температура разложения 250⁰С - 260⁰С, при разложении выделяется 210 мл/г азота. Некоторые другие производные тетразола (трифенилтетразин, дифенилтриазол и т.д.) также выделяют газ при разложении, но коммерческого применения не нашли.

Семикарбазиды

n-Толуолсульфонилсемикарбазид (PTSS, TSSC) – высокотемпературный вспениватель, использующийся при температуре переработки выше 240⁰С, выделяется около 140 мл/г. Для снижения температуры разложения используют активаторы: гликоли, стеариновая кислота, карбамид и соли свинца и цинка. Главная область применения – литье под давлением АБС-пластиков, ударопрочного полистирола и полипропилена. Часто используют смеси с ADC или OBSH.

Нитрозосоединения

Динитрозопентаметилентетрамин (DNPT) в основном используется для вспенивания эластомеров при обычных для вулканизации температурах – 120-150⁰С. Используется только с активаторами: карбамид, бензойная кислота, гликоли. При разложении выделяется азот и формальдегид. Реакция разложения сильно экзотермическая, с выделением большого количества тепла – 537 кал/г (100 ккал/моль). Дешевый вспениватель, однако из-за токсикологических проблем и запаха продуктов разложения его использование в последнее время резко сократилось.

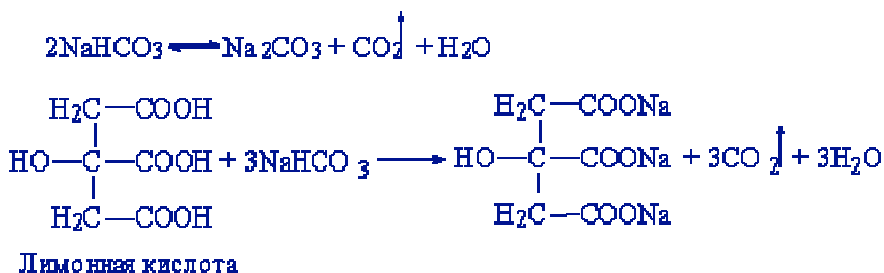
Неорганические вспенивающие агенты

Карбонаты

Бикарбонат натрия (NaHCO_3) представляет собой белый порошок, широко известный как пищевая сода. Температура разложения $130\text{-}180^\circ\text{C}$, выход углекислого газа составляет 125 мл/г . В процессе разложения также выделяется вода. Бикарбонат натрия гигроскопичен, что следует учитывать при хранении продукта.

Цинка карбонат (ZnCO_3) – высокотемпературный вспенивающий агент с основным выделяющимся газом – диоксидом углерода. Используется при литье под давлением чувствительных к аммиаку полимеров, таких как поликарбонаты.

Реакция разложения карбонатов и бикарбонатов является эндотермической.



Неорганические вспенивающие агенты на основе карбонатов и бикарбонатов являются одними из самых «старых» и самых дешевых соединений в группе вспенивающих добавок. Однако относительная простота этих соединений компенсируется сложностью работы с ними. Во-первых, выделяющаяся при реакции вода отрицательно влияет как на процесс переработки, так и на свойства готового изделия, поэтому очень часто вспенивающие агенты на основе карбонатов и бикарбонатов используются совместно с поглотителями влаги (десикантами). Во-вторых, из-за высокой скорости диффузии диоксида углерода образуется хрупкая

структура с большим количеством крупных и открытых пор, которая не может использоваться для гибких материалов.

3.4.2. Получение и переработка вспененных материалов

Наилучшие результаты вспенивания достигаются в аморфных материалах, поскольку макромолекулы таких полимеров образуют большое количество зацеплений, служащих зародышами образования пузырька, что позволяет получать однородные микропористые пены с высокими изоляционными и физико-механическими свойствами. Высококристаллические полимеры – полипропилен, ПЭТ, ПЭВП, полиамид – намного сложнее для вспенивания из-за плотной укладки макромолекул. Вспенивание таких материалов относительно новый процесс, начавший активно развиваться в последние 10 лет.

Для того чтобы улучшить качество вспененных изделий из высококристаллических термопластов, производители сырья разработали специальные марки с большим количеством боковых ответвлений. Получение таких марок стало возможным благодаря изобретению металлоценовых катализаторов. К таким материалам относится полипропилен с высокой упругостью расплава (High Melt Strengths Polypropylene).

Несмотря на разнообразие методов и используемых материалов процесс вспенивания состоит из трех стадий: зарождение газового пузырька, рост и стабилизация пузырьков, фиксирование структуры газосодержащего материала. Зарождение газовой фазы происходит, как правило, на гетерогенных центрах (флуктуации плотности) или на твердых высокодисперсных наполнителях, вводимых в качестве зародышеобразователей. Работа расширения газа внутри пузырька затрачивается на образование новой поверхности и на преодоление вязкого сопротивления полимера. Чем больше образуется пузырьков, тем более однородной будет структура.

При вспенивании, одновременно с ростом пузырька, приводящего к уменьшению поверхности раздела фаз, происходит слияние пузырьков и утечка газа через стенки. Скорость диффузии определяется химической природой газа и структурой полимера. Неполярные газы (N_2) обладают

незначительной диффузией и растворимостью в полярных полимерах (ПА, ПС). Газопроницаемость полимеров снижается с увеличением степени кристалличности и полярности.

Фиксация структуры при переработке термопластов происходит в момент охлаждения изделия. В связи с тем, что вязкость системы непрерывно возрастает в процессе охлаждения, газовые пузырьки не достигают максимального размера во всём объёме полимера. Параметры структуры материала определяются кинетикой роста газового пузырька и кинетикой нарастания вязкости, что приводит к образованию полидисперсной структуры.

Эмпирически доказано, что для получения качественных экструзионных и литьевых изделий рекомендуется использовать высоковязкие марки и проводить процесс с резким изменением температурного профиля, для того чтобы обеспечить гомогенное перемешивание и вспенивание в третьей технологической зоне (зоне гомогенизации) экструдера.

В основном химические вспенивающие агенты используются для переработки поливинилхлорида (более 50% потребления азодикарбонамида), эластомеров и полиолефинов. Использование вспененных конструкционных термопластов в настоящий момент невелико, но исследователи предсказывают существенный рост применения таких материалов, особенно при вторичной переработке конструкционных пластмасс.

Широкое применение вспененные материалы находят в строительной отрасли. В основном это частично вспененный профиль или лист (до 2 метров шириной) из поливинилхлорида, позволяющий заменить деревянные отделочные элементы. Вспененный материал позволяет увеличить жёсткость при том же весе или в 2 – 2,5 раза снизить плотность в сравнении с тем же объёмом непористого материала. Поскольку для таких изделий физико-механические свойства не являются ключевыми, единственным их недостатком можно назвать низкую, по сравнению с деревом, теплостойкость.

Химические вспениватели также широко используются в производстве трехслойных безнапорных труб из поливинилхлорида и полипропилена со вспененным средним слоем. Общий вес трубы может быть

снижен на 30%. Впервые вспененные трубы для сточных вод были применены около 20 лет назад во Франции.

При литье под давлением использование вспенивателей оправдано в двух случаях – если необходимо предотвратить образование усадочных раковин в толстостенных изделиях или для снижения плотности материала, исходя из экономических соображений. Таким образом производят, например, разделочные доски, основания бытовых щёток и т.п. изделия, не предназначенные к работе под нагрузкой.

Химические вспенивающие агенты могут применяться и в ротационном формовании. Процесс проводится в две стадии – сначала в форму засыпают небольшое количество полимера, который образует гладкую наружную стенку, затем добавляют остаток полимера со вспенивающим агентом, который при нагревании вспенивается. Этот метод применяется только для полиэтилена. Таким способом производят большие контейнеры с повышенной жёсткостью, ударопрочностью и улучшенной теплоизоляцией.

Выдувное формование вспененных материалов довольно широко используется в промышленности для производства различных флаконов, бутылок и прочих емкостей для упаковки косметики и бытовой химии. Главное преимущество использования вспененных материалов в данном методе заключается в уменьшении расхода полимера за счет снижения плотности материала.

Рассматривая множество способов переработки вспененных материалов, следует отметить, что правильный выбор вспенивателя можно сделать только после внимательного рассмотрения всех предъявляемых к нему требований. Даже если вспениватель правильно подобран для конкретного применения, но включен в неверно составленную смесевую композицию или не соблюдаются технологические параметры переработки, результаты вспенивания будут неудовлетворительными. Если вспениватель разлагается слишком быстро, а вязкость полимера невелика, то образуется структура с открытыми порами, и весь газ улетучится. Другая крайность – высокая вязкость полимера в момент разложения вспенивателя. В этом случае давление газа не будет достаточным для расширения

полимера. Таким образом, в процессе переработки необходимо учитывать скорость разложения вспенивателя, время пребывания материала в экструдере и зависимость вязкости полимера от температуры.

3.5. НАПОЛНИТЕЛИ

3.5.1. Виды и свойства наполнителей

Для снижения стоимости ПВХ-композиций традиционно используются минеральные наполнители. Выбор оптимального минерала осуществляется с точки зрения чистоты, оптических характеристик, распределения частиц по размерам, технологии обработки поверхности. Следует также учитывать влияние наполнителя на скорость смешения, время плавления, термическую стабильность и технологичность расплава.

Теплопроводность наполнителей примерно в 20 раз больше, а удельная теплоёмкость вдвое меньше, чем у полимеров. Таким образом, наполнители повышают теплопроводность расплава и готового изделия, что позволяет сократить время цикла при литье или термоформовании. В некоторых случаях наполнители используются для снижения коэффициента термического расширения конструкционных деталей, работающих в контакте с металлом.

Абразивный износ оборудования зависит от твёрдости перерабатываемого наполнителя. Наибольший износ вызывает кварц; шпаты и доломит также вызывают абразивный износ, но в наименьшей степени, чем карбонат кальция.

При введении наполнителя в полимер могут возникнуть проблемы с адгезией неполярного полимера к полярному наполнителю, поэтому необходимо обеспечить хорошее смачивание частиц наполнителя полимером. Для того чтобы улучшить какое-то свойство, наполнитель должен быть прочно связан с матрицей полимера. От размера и формы частиц наполнителя зависит качество смачивания и, как следствие, адгезии полимера к наполнителю. Поверхностная энергия влияет на взаимодействие на границе раздела фаз и, следовательно, на прочность связи. Наполнители обладают высокой поверхностной энергией, что обуславливает высокую склонность к образованию агрегатов. Поверхность наполнителей

обычно загрязнена, так как наполнитель стремится снизить избыточную энергию за счёт адсорбции низкомолекулярных веществ. Поверхностную энергию можно регулировать с помощью поверхностной обработки наполнителя.

При переработке и эксплуатации изделий из наполненных полимеров очень важны стойкость к термоокислительному старению и светостабильность. На эти параметры очень сильно влияет содержание ионов металлов в композите. Наполнители (карбонаты и силикаты) содержат небольшие количества железа, магния и меди, которые действуют как катализаторы термо- и светодеструкции полимеров, что приводит к снижению физико-механических свойств.

Высокая склонность полярных наполнителей к водопоглощению отрицательно сказывается на прочностных характеристиках композита, так как вода мигрирует к поверхности наполнителя, площадь контакта полимера с наполнителем уменьшается.

Для оценки свойств наполнителей известны свыше 40 различных показателей, включающих физико-механические, электрические, теплофизические характеристики.

Основные характеристики дисперсных минеральных наполнителей

Форма частиц наполнителя (характеризуется коэффициентом формы частиц k_e) влияет на вязкость композиции и распределение напряжений. Большинство наполнителей имеет неправильную форму частиц. Ряд наполнителей характеризуется регулярной формой: стеклосферы, кварцевый песок – шарообразная $k_e=2,5$, кальцит, полевой шпат – кубическая $k_e=3$, каолин, тальк, слюда, графит – чешуйчатая $k_e=5$.

Размеры частиц наполнителей. Дисперсные наполнители делятся на крупнодисперсные (диаметр $>40\mu\text{м}$), среднедисперсные (от 10 до $40\mu\text{м}$), высокодисперсные (от 1 до $10\mu\text{м}$), ультрадисперсные (меньше 1 $\mu\text{м}$). Реальные наполнители являются полифракционными.

Удельная поверхность является мерой площади поверхности 1 г дисперсного наполнителя, единица измерения – $\text{м}^2/\text{г}$. Эта величина указывает на протяженность границы раздела фаз и долю граничного слоя в наполненном полимере. Наиболее распространенные наполнители имеют Суд от 0,01 до $300\text{м}^2/\text{г}$. Различают внутреннюю, геометрическую и общую удельную поверхность. $\text{Собщ}=\text{Свн}+\text{Сгеом}$. Площадь поверхности наполнителя влияет на его способность сорбировать и/или реагировать с добавками, вводимыми в полимерную композицию (стабилизаторы, пластификаторы и т.д), или непосредственно с самими полимерами (особенно полярными). Удельная поверхность определяет число точек взаимодействия макромолекул полимера с наполнителем. Чем больше поверхность, тем лучше взаимодействие, но слишком большая удельная поверхность (более $100\text{ м}^2/\text{г}$) ведёт к образованию большого количества прочных агрегатов в наполнителе, что вызывает проблемы с диспергированием и неконтролируемый рост вязкости.

Цвет является важной характеристикой при выборе минерального наполнителя для получения желаемого внешнего вида и оценивается яркостью по условной шкале Хантера.

Оптические характеристики. Частицы отражают и преломляют свет в зависимости от их размера и коэффициента преломления. Коэффициент преломления ПВХ равен 1,54, и поэтому минеральные наполнители в зависимости от собственного коэффициента преломления и размера частиц могут придавать материалам матовость, прозрачность и полупрозрачность. Диоксид титана с коэффициентом преломления 2,76 придает матовость высокой степени, а карбонат кальция с коэффициентом преломления 1,66 матирует в небольшой степени.

Твердость по Моосу позволяет оценить относительную твердость минерала по его способности царапать или быть поцарапанным соседним по шкале минералом. Значения шкалы могут быть использованы для оценки абразивности минерала.

Химический состав, природу поверхности наполнителя определить довольно сложно. Суммарно химическую природу и чистоту наполнителя оценивают по значению рН водной вытяжки. Установлено, что рН наполнителя влияет на смачивание, кинетику и полноту отверждения, сшивание, на комплекс свойств наполненных пластмасс.

Из неорганических наполнителей чаще используются мел, каолин, тальк, слюда (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Физико-химические свойства некоторых минеральных наполнителей.

Свойство	Кварц	Тальк	Мел
Содержание SiO ₂ , %	93	60-63	< 1
Содержание MgO, %	< 1	31	< 1
Содержание Fe ₂ O ₃ , %	1-3	< 1	< 1
Кислотостойкость	Хорошая	Хорошая	Плохая
Щелочестойкость	Хорошая	Хорошая	Хорошая
рН	10	9	9,5
Твердость по Моосу	7-8	1	3
Показатель преломления	1,48	1,59	1,60
Истинная плотность, г/см ³	2,3	2,8	2,7

Мел. Карбонат кальция Ca₂CO₃ в большом количестве содержится в известняке, в природе встречается в мраморе и меле в виде кальцита или арагонита. Промышленные высококачественные сорта обычно являются кальцитом со степенью чистоты выше 94%, с яркостью в сухом состоянии более 92, средний размер частиц от 0,7 мкм (тонкодисперсные) до более 20 мкм (крупные).

Осажденные сорта Ca₂CO₃ – это арагонит со степенью чистоты 98% и яркостью в сухом состоянии выше 96. Размер частиц изменяется от 0,01 мкм (ультратонкодисперсные) до 5 мкм (крупные).

Карбонат кальция – наиболее широко используемый наполнитель. Поскольку минерал отличается по составу и чистоте, существуют типы, более и менее подходящие к каждому конкретному применению. Мел хорошо воспринимает поверхностную обработку различными агентами, что позволяет производить широкий спектр марок карбоната кальция, действующего не только как наполнитель, но и как функциональная добавка. Существуют марки, предназначенные для замещения некоторых красителей, улучшения текучести, повышения проницаемости к газам (дышащие плёнки), снижения усадки, матирования поверхности, улучшения износостойкости или предотвращения слипания плёнок.

Каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является алюмосиликатом, встречается в кальцинированной и водной формах. Частицы каолина тонкодисперсные, их радиус в 5-10 раз больше чем толщина, размер частиц от 0,5 мкм (тонкодисперсные) до 5 мкм (крупные). Сухая яркость каолина 75-85, твердость по Моосу равна 2. Как водная, так и кальцинированная форма каолина обладает кислотной природой.

Кальцинированный каолин применяется в электроизоляционных ПВХ-композициях с улучшенным электрическим сопротивлением. Водный каолин благодаря малому размеру частиц и большим площадям поверхности используют в составах ПВХ для оптимизации тиксотропии.

Тальк $\text{Mg}_3\text{SiO}_{10}(\text{OH})_2$ является водным силикатом магния и считается самым мягким из минералов (твердость по Моосу равна 1). Коммерческие высококачественные сорта талька содержат тонкодисперсные частицы с размерами 1-5 мкм, обладают сильно гидрофобной поверхностью, термостойкостью до 900°C и инертны по отношению к большинству химических реагентов. В ПВХ-композициях применяется ограниченно.

Слюда. Существуют несколько типов слюды, в промышленности наиболее широко применяются обычная слюда $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ и флогопит $\text{K}_2\text{Mg}_6(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20})(\text{OH})_4$. Внешний вид слюды – блестящие тонкие гибкие пластины, прочные и эластичные. Размер частиц от 45 мкм до

500мкм при толщине слоя от 0,1 мкм. Слюда характеризуется хорошей химической стойкостью, высокотемпературной стабильностью, прекрасными диэлектрическими свойствами. Твердость по Моосу равна 3. Цвет минерала изменяется в зависимости от химического состава от белого (обычная слюда) до коричневого (флогопит). В ПВХ-композициях применяется редко.

Дешевые природные диоксиды кремния (песок, кварц) и силикаты (асбест, нефелин и другие) крайне редко применяются для наполнения поливинилхлорида, а используются в композициях на основе различных термопластов и реактопластов.

Порошки металлов и стружка (опилки) железа, меди, алюминия и свинца и т.д. резко повышают тепло- и электропроводность пластмасс. Кроме того, они придают им стойкость к действию электромагнитного и проникающего излучений. Такие пластмассы могут применяться для изготовления различного инструмента и оснастки, заделки дефектов в металлическом литье и т.д.

Органические наполнители

Из органических наполнителей наибольшее распространение получила древесная мука, содержащая в основном целлюлозу и лигнин. Она имеет низкую стоимость и широко применяется. Недостатками древесной муки являются ее невысокие тепло-, влаго- и химическая стойкость.

Для повышения тепло- и химической стойкости используют технический углерод (сажу), измельченный кокс и графит.

Сажа – высокодисперсный углеродный материал, образующийся при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов нефти, газа, каменного угля. В обозначении марки сажи первая буква указывает на способ производства (Д – диффузионная, П – печная, Т – термическая). Числа после букв соответствуют удельной геометрической поверхности S_g .

$\sigma_g = 6 / (\rho \cdot D_p)$, ρ – плотность сажи, D_p – среднеповерхностный диаметр частиц.

Последние буквы указывают на степень структурности (В- высокая, Н – низкая).

Волокнистые наполнители

Применяются в виде непрерывного и рубленого (штапельного) волокна длиной от нескольких десятков миллимикрон (коротковолокнистые) и нескольких десятков миллиметров (длинноволокнистые). Пластмассы, армированные волокнистыми наполнителями, позволяют значительно улучшить физико-механические свойства, тепло-, износ- и химическую стойкость и другие показатели пластмасс. При использовании волокон в виде непрерывных нитей получают изделия с исключительно высокими прочностными характеристиками.

Волокна могут проявлять свойства как обычных дисперсных, так и армирующих наполнителей. Это зависит от размеров волокон, соотношения механических показателей полимера и наполнителя и характера взаимодействия на поверхности раздела полимерная матрица – волокно.

Волокна длиной 0,2-14мм (короткие волокна) применяют для конструкционных литевых и экструзионных термопластичных материалов; длиной 1-2мм – для заливочных отверждающихся компаундов с малой усадкой; длиной от 15 до 70 мм (длинные волокна) – для пресс-материалов (волокнитов и премиксов); непрерывные волокна используют для создания высокопрочных, высокомодульных армированных полимерных композиционных материалов.

Эффективность волокон в пластике возрастает с увеличением их длины. Существует понятие критической длины волокна $l_{кр}$, при которой напряжение, воспринимаемое собственно волокном в пластике, возрастет и при $l = l_{кр}$ становится равным прочности волокна σ_p . При разрушении пластика наполненного волокном с $l < l_{кр}$, наблюдается выдергивание коротких волокон из полимерной матрицы, т.е. происходит разрушение на

границе волокно полимер. Волокна с $l > l_{кр}$ сами разрушаются и полностью реализуют свою прочность в полимерной матрице. Прочность такого материала значительно выше. Критическая длина волокна изменяется в зависимости от природы полимерной матрицы и природы волокна.

Из органических волокнистых наполнителей наиболее широкое применение получил хлопок (коротковолнистый линт, очесы – отходы текстильного производства). Хлопок легко окрашивается, обладает хорошими физико-химическими и электроизоляционными свойствами, кроме того, он доступен и его цена невысока. К недостаткам хлопка относятся значительное водопоглощение и низкая химическая стойкость. Хлопок используют преимущественно при производстве изделий из реактопластов.

В последние годы все большее применение находят синтетические волокна (полиамидные, полиэфирные, полиакрилонитрильные). Пластмассы, наполненные этими волокнами, характеризуются высокой коррозионной и химической стойкостью, малым коэффициентом трения и высокой износостойкостью. Недостаток этих наполнителей – невысокая теплостойкость и ограниченный выбор полимеров для наполнения, так как многие из них могут влиять на структуру и химические свойства волокна.

Для повышения прочности и теплостойкости широко используют углеродные (графитизированные) нити, которые выдерживают температуру выше 2000°C . Их получают нагреванием полимерных волокон в среде инертного газа до тех пор, пока в результате отщепления атомных группировок от основных цепей не образуются волокна, состоящие из графита. Такие волокна обладают высокой гибкостью и прочностью при низкой плотности, что позволяет получать при их использовании прочные и нехрупкие полимерные материалы.

Из неорганических волокон важнейшее значение имеют асбестовое и стеклянное. Применяются две модификации асбестового волокна: змеевикомая (хризотил) и рогообманковая (крокидолит). Хризотил имеет

длинноволокнистую структуру и характеризуется повышенной прочностью. Крокидолит – значительно короче, но имеет повышенную кислотостойкость.

Применение асбестовых волокон в качестве наполнителя для термо- и реактопластов способствует повышению тепло-, огне, атмосферо- и химической стойкости пластмасс.

Стекланные волокна резко улучшают диэлектрические свойства, тепло-, износо- и химическую стойкость пластмасс, многие физико-химические показатели, понижают коэффициент трения. Недостаток стекловолокна – низкая адгезия к некоторым полимерам.

Термопласты обычно содержат 15-40% а реактопласты 30-80% волокнистых наполнителей от массы полимерного материала.

Зернистые наполнители

Относятся к относительно новым видам наполнителей и представляют собой полые сферы, чешуйки и гранулы различной формы из стекла, углерода, полимеров. Размеры частиц колеблются от 2 до 500 мкм, а размер гранул достигает нескольких миллиметров. Такие наполнители придают коррозионную стойкость, благодаря наличию граней изменяют оптические свойства пластмасс, регулируют коэффициент трения (устраняют проскальзывание). В случае использования полых сфер уменьшается плотность, улучшаются теплоизоляционные свойства композиций.

3.5.2. Модификация наполнителей для пластмасс

Долгое время наполнители в пластмассах применялись только для снижения стоимости материала. Но всё возрастающие требования рынка заставляют использовать наполнители и для других функций – улучшения физико-механических свойств, тепло- и светостабильности, тепло- и электропроводности, снижения усадки и т.д.

Новейшие разработки в области производства и применения наполнителей ведутся в следующих направлениях:

- улучшенная поверхностная обработка;
- создание усиливающих модифицированных наполнителей;
- применение полых наполнителей;
- создание химически модифицированных полимеров-компатибилизаторов.

Поверхностная обработка наполнителя. Недостатком введения больших количеств микродисперсных наполнителей является снижение текучести и эластичности. Для улучшения переработки используются наполнители, обработанные поверхностно-активными веществами, улучшающими диспергирование и адгезию.

Модификация поверхности необходима по нескольким причинам. Так, использование органических кислот требуется при производстве микродисперсного мела методом осаждения. Без поверхностной обработки частицы мела образуют крупные агрегаты, которые чрезвычайно трудно равномерно диспергировать в матрице полимера, что приводит к резкому падению физико-механических свойств. Другой немаловажный аспект – адсорбционная способность наполнителя. Жирные кислоты делают поверхность наполнителя гидрофобной, что, во-первых, повышает совместимость наполнителя с неполярным полимером, а во-вторых, существенно снижает водопоглощение при хранении наполнителя, что также положительно сказывается на физико-механических характеристиках, так как вода ослабляет взаимодействие на границе раздела фаз.

Что касается повышения совместимости, то это основной фактор, влияющий на свойства композиционного материала. Применение поверхностной обработки кислотами существенно повышает совместимость. В большинстве случаев обработанный наполнитель, имеющий, как и полимер, гидрофобную поверхность, намного легче распределяется в матрице полимера, и конечный расплав имеет меньшую вязкость, что снижает нагрузку на оборудование, предотвращает механодеструкцию. В конечном итоге это повышает прочностные характеристики готового изделия. Кроме того, отсутствие крупных агрегатов пигмента и низкая вяз-

кость позволяют повысить производительность оборудования и увеличить время между чистками сеток.

В высоконаполненных композитах прочность межфазного слоя определяет общую прочность материала, так как основная задача этого слоя – передавать нагрузку с матрицы на наполнитель. Гидрофобизация также предотвращает адсорбцию наполнителем полярных добавок – антиоксидантов, антипиренов, стабилизаторов.

Наиболее широкое применение для поверхностной модификации наполнителей и пигментов нашли высшие жирные кислоты (ВЖК) и их соли, что связано с относительной дешевизной материала и простотой использования. Применяемые в промышленности ВЖК получают из растительного или животного сырья. Они содержат смесь нескольких карбоновых кислот. Исходя из экономических соображений полностью разделять смеси невыгодно, поэтому различные производители используют смеси с разным составом, обогащённые одним компонентом. Чаще всего используются смеси, содержащие порядка 50% стеариновой кислоты, хотя примеси могут вызывать проблемы со стабильностью и оттенком готового материала, ухудшать свариваемость материала и оставлять белёсые следы на форме или намотчике. Ненасыщенные кислоты (например, олеиновая) тоже применяются из-за реакционной способности двойной связи, однако и окисление молекулярным кислородом по этой связи также возможно.

Такие агенты можно вводить отдельно на стадии переработки или использовать суперконцентраты наполнителей и пигментов, содержащие такие добавки. При использовании добавок ВЖК можно вводить в полимер большее количество наполнителя без существенного снижения физико-механических свойств, в то время как ударная вязкость повышается за счёт улучшения взаимодействия на границе раздела фаз и образования протяжённого граничного слоя, обладающего демпфирующими свойствами.

Химическая модификация наполнителей. Существует два основных способа модификации наполнителя: на стадии производства или в процессе переработки. В настоящее время для производства наполненных

конструкционных материалов широко используются системы на основе органосилоксанов, химически взаимодействующих с наполнителем и матрицей. Органосилоксаны, так же как и жирные кислоты, предпочтительно вводить на стадии производства наполнителей. Количество, необходимое для обработки, довольно легко рассчитать, так как оно прямо пропорционально удельной поверхности наполнителя.

Полые наполнители. На эффективность наполнителя влияют его физико-химические свойства: размер и форма частиц, удельная поверхность и поверхностная энергия. Но тем не менее вес наполнителя тоже важен, так как минеральные наполнители обычно значительно тяжелее полимеров, поэтому имеется большой интерес к полым керамическим и стеклосферам. Зернистые и сферические наполнители широко используются для повышения размерной стабильности полимеров при изотропной усадке.

Полимеры-компатибилизаторы. В результате многочисленных исследований было выяснено, что некоторые модификаторы, химически взаимодействующие с наполнителем и матрицей, лучше вводить во время переработки. К таким добавкам относятся химически модифицированные полимеры, так называемые компатибилизаторы (агенты, повышающие совместимость).

Радикалы карбоновых кислот слишком коротки, чтобы образовать прочную связь с полимером путём зацеплений. Однако, если удлинить углеводородный радикал или повысить функциональность радикала путём введения полярных радикалов, то можно существенно улучшить взаимодействие с полимерной матрицей. В качестве примера можно привести малеинированные или модифицированные акриловой кислотой полиолефины. Малеинированные сополимеры получают методом реакционной экструзии полиолефинов с малеиновым ангидридом и пероксидом, акриловые – путём сополимеризации акриловой кислоты с соответствующим мономером. Такие материалы считаются наиболее эффективными для основных и амфотерных наполнителей, но при росте прочности не наблюдается значительного роста модуля. Для наполнителей с кислотой

поверхностью, таких как каолин или стеклосферы, предпочтительно использовать малеинированные сополимеры.

Новые разработки. Относительно недавно появились модифицирующие системы на основе олигомеров ненасыщенных карбоновых кислот (например, олеиновой). По результатам промышленных испытаний, олигомеры оказались более эффективны при производстве негорючих материалов, содержащих большие количества гидроксидов металлов.

Другой эффективный модификатор, применяемый в процессе переработки, это метафенилен бисмалеимид (ВМІ). Основным преимуществом данного материала является его универсальность, то есть его эффективность не зависит от кислотности поверхности наполнителя. Исследования показали, что при использовании ВМІ в ударопрочном полипропилене прочность выше, чем в ненаполненном полипропилене, а эластичность практически такая же. Такое значительное улучшение свойств достигается благодаря образованию эластичного, демпфирующего межфазного слоя.

Ведущие мировые исследовательские центры предсказывают существенный рост использования поверхностно обработанных наполнителей и модификаторов, вводимых на стадии переработки, что связано с развитием производства безгалогенных негорючих материалов и новейшими разработками в области нанокompозитов.

Последние работы с нанокompозитами показали, что при введении 5% ультрамикродисперсного наполнителя (с размерами частиц, измеряющимися в нанометрах) достигается такой же эффект (повышение модуля), как и при введении 40% обычного наполнителя за счёт улучшенного взаимодействия между поверхностью наполнителя и макромолекулами полимера. Диоксид титана с размером частиц порядка 20 нм используется в качестве УФ-стабилизатора длительного действия для парниковых плёнок.

3.6. АНТИБЛОКИНГИ

Слипание, или блокирование – наиболее распространенная проблема, которая возникает при производстве пленок и в меньшей степени в ламинатах и экструзионных покрытиях. Блокирование, или слипание, происходит в результате адгезионного взаимодействия двух слоев пленки.

Считается, что адгезия двух слоев пленки обусловлена возникновением сил Ван-дер-Ваальса между аморфными областями полимеров. Сила Ван-дер-Ваальсова взаимодействия возрастает с уменьшением расстояния между двумя слоями, поэтому слипание пленок увеличивается при плотной намотке в рулон или при хранении готовой продукции. Другая причина слипания — наличие в полимере низкомолекулярных фракций, которые образуются при синтезе и переработке и мигрируют на поверхность пленок.

Наиболее эффективный метод решения проблемы слипания пленок — добавление антиблокинга, который создает на поверхности пленки микрошероховатости, уменьшающие площадь контакта пленок, предотвращая таким образом слипание.

В качестве антиблокингов применяется широкий спектр материалов, которые делятся на две большие группы – органические и неорганические.

Органические антиблокинги

Это не совместимые с полимером соединения, которые мигрируют на поверхность изделия и образуют пограничный слой на поверхности пленки, предотвращая слипание пленки. Органические антиблокинги используются для изготовления наиболее прозрачных пленок, так как микрошероховатости на поверхности, создаваемые неорганическими антиблокингами, увеличивают светорассеяние и, соответственно, мутность пленки.

У органических антиблокингов нет этого недостатка. Названия «органический антиблокинг», «релиз-агент» и «скользящая добавка» ис-

пользуются взаимозаменяемо, в зависимости от конечного применения продукта, так как принцип действия их одинаков (см. таблицу 3.10).

Таблица 3.10

Органические соединения, применяемые в качестве антиблокингов

Тип	Пример
Амиды карбоновых кислот	Эрукамид, стеарамид
Монозамещенные амиды	N-стеарилэрукамид
Бис-амиды	Этилен-бис-стеарамид (EBS)
Органические стеараты	Глицерилмоностеарат (GMS)
Стеараты металлов	Стеарат цинка
Другие	Силиконы, ПЭТФ

Неорганические антиблокинги

Это немигрирующие добавки, пригодные для высокотемпературных процессов, например, экструзионных покрытий. Эффективность антиблокинга в значительной мере зависит от размера и формы частиц, но ключевую роль играет качество диспергирования добавки в полимерной матрице. На выбор антиблокинга также влияет толщина пленки.

Неорганические антиблокинги сравнительно дешевы и являются лучшим решением для крупнотоннажного производства товаров народного потребления.

Свойства неорганических антиблокингов.

На качество антиблокинга очень сильно влияет распределение частиц по размерам, т. к. присутствие в суперконцентрате частиц с размером более 15-20 мкм приводит к обрывам при производстве тонких пленок. Эффективность антиблокинга также сильно зависит от формы час-

тиц — чем более неправильная форма, тем более шероховатая получается поверхность (см. таблицу 3.11).

Очевидно, что из неорганических антиблокингов наиболее эффективен кварц. Мел и тальк дешевле, но более гигроскопичны (склонны поглощать атмосферную влагу), что чревато дополнительными проблемами с диспергированием при переработке. То есть для наиболее прозрачных пленок рекомендуется использовать кварц или тальк, а для мутных наилучшим решением является мел.

В отличие от скользящих добавок антиблокинги не влияют на коронную обработку поверхности и способны улучшать адгезию печатной краски за счет шероховатостей на поверхности пленки. При выборе антиблокинга следует принимать во внимание следующие основные свойства:

1. Содержание Fe_2O_3 . Поскольку железо является переходным металлом, оно может служить катализатором различных химических реакций и в том числе ускорять деструкцию макромолекул полимера. Но это заметно при длительных сроках эксплуатации материала или при высоких температурах.

2. Твердость. Чем больше твердость материала, тем больше абразивный износ оборудования, но в данном случае это в основном относится к оборудованию изготовителя суперконцентрата, так как при использовании в упаковке предпочтительнее вводить в меньшем количестве кварц, более эффективный по сравнению с тальком и мелом.

3) Показатель преломления. Чем больше отличаются показатели преломления полимера и наполнителя, тем больше рассеяния света и, как следствие, мутность пленки.

4) Истинная плотность. Плотность наполнителя влияет на массу единицы площади ($г/м^2$) изделия и производительность оборудования ($кг/час$). Не следует путать с насыпной плотностью.

Таблица 3.11

Неорганические соединения, применяющиеся в качестве антиблокингов

Тип	Состав	Средний размер частиц, мкм	Форма
Кремнезем/кварц	Диоксид кремния природный (SiO ₂)	1-6	Неправильная, зернистая
Тальк	Гидросиликат магния природный	5-40	Чешуйчатая
Силикагель, аэросил	Синтетический диоксид кремний	0,02-0,1	Сферическая
Мел	Карбонат кальция (CaCO ₃)	2-50	Зернистая
Стеклоферы	Алюмосиликат	4-7	Сферическая
Каолин/глина	Алюмосиликат	0,5-10	Пластинчатая
Слюда	Алюминия, калия силикат	15-100	Пластинчатая

3.7. КРАСИТЕЛИ

Красители применяют для получения окрашенных полимерных материалов. Для этих целей используют органические пигменты и красители (лаки, жиро-, спирто- и водорастворимые красители) и неорганические пигменты. Красители для пластмасс должны отвечать определенным требованиям:

-Высокая дисперсность. Размер частиц должен быть порядка 1-2мкм. Дисперсность красителя определяет качество окраски полимерного материала, т.е. равномерность распределения в нем красителя.

- *Отсутствие склонности к миграции* на поверхность изделия. Миграционная устойчивость предотвращает выступание красителя на поверхность материала или переход его на соприкасающийся неокрашенный материал. Особенно жесткие требования предъявляются для красителей пластифицированных полимеров, где миграция связана с растворением в пластификаторе.

- *Термостойкость* определяется условиями переработки окрашиваемых полимерных материалов. Наибольшей термостойкостью должны обладать красители, используемые для пластмасс, перерабатываемых литьем под давлением.

- *Физиологическая инертность*. Особенно важна для полимеров, применяемых для изготовления игрушек, упаковки, изделий медицинского назначения.

- *Стойкость к действию кислот, щелочей, других агрессивных сред*.

- *Светостойкость*.

Красители можно вводить в полимерную композицию в виде порошка, паст или гранул, которые обычно содержат 30-70% красителя, диспергированного в полимере.

Органические красители позволяют окрашивать полимерные материалы в различные цвета, обладающие яркостью и чистотой тона. Высокая красящая способность этих красителей позволяет водить их в полимеры в небольшом количестве (0,01 – 1%), при этом не происходит изменения механических и электрических свойств готовых изделий.

Органические красители подразделяются на два класса: органические пигменты и растворимые органические красители.

Органические пигмент, нерастворимые в окрашиваемых средах, – это азопигменты (желтый светопрочный З, оранжевый прочный К, ярко-красный 4Ж и др.), азолаки (оранжевый, рубиновый СК и др.), фталоцианиновые пигменты. Азопигменты и азолаки устойчивы к действию ки-

слот и щелочей, достаточно светостойчивы, но нестойки к действию органических растворителей и пластификаторов. Фталоцианиновые красители (голубой и зеленый) обладают высокой красящей способностью, термостойкостью, стойкостью к химическим реагентам, по светостойкости они превосходят все остальные органические красители.

Жирорастворимые органические красители растворяются в синтетических полимерах, жирах, маслах, ароматических углеводородах. Желтые, оранжевые, красные красители этой группы представляют собой моноазокрасители; фиолетовые, синие, зеленые несulfированные основания некоторых антрахиноновых красителей; черные красители относятся к классу азиновых красителей. Жирорастворимые красители обладают достаточно хорошей свето- и термостойкостью, их применяют для получения прозрачных окрашенных материалов. Кроме жирорастворимых существуют спирто- и водорастворимые красители.

Неорганические пигменты по цвету делятся на группы: белые, желтые, оранжевые, красные и коричневые; синие, фиолетовые, зеленые, черные.

Эти пигменты не растворимы в органических растворителях и полимерах, что исключает их миграцию. Они превосходят органические красители по свето-, термо-, атмосферостойкости, но уступают по красящей способности. Поэтому неорганических пигментов требуется в среднем в 10 раз больше, чем органических. Кроющая способность (укрывистость), т.е. способность перекрывать цвет закрашиваемой поверхности, неорганических красителей больше, чем органических. При использовании неорганических красителей получают непрозрачные окрашенные материалы.

Белые пигменты. Диоксид титана TiO_2 , литопон – смесь $BaSO_4$ (70%) и ZnS (30%), оксид цинка ZnO .

Желтые, красные, коричневые пигменты – соединения кадмия и железа (желтый кадмиевый CdS , железоксидный красный и коричневый пигменты Fe_2O_3).

Синие, зеленые, фиолетовые пигменты это соединения алюминия, кобальта, хрома (ультрамарин – алюмосиликат состава $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}$, синий кобальт – алюминат CoAl_2O_4 , зеленый триоксид хрома Cr_2O_3).

Черный пигмент – сажа, в основном, газовая, канальная.

В последние годы для окраски полимерных материалов находят применение так называемые суперконцентраты пигментов, получаемые на основе полимеров с добавкой мягчителей или пластификаторов и большого количества пигментов (25-40%).

3.8. ОПТИЧЕСКИЕ ОТБЕЛИВАТЕЛИ

Действие оптических отбеливателей основано на их способности поглощать ультрафиолетовое излучение в области 300-400 нм, преобразовывая его при этом в видимую часть спектра (400-500 нм), т.е. синий или фиолетовый свет. Отбеливающее действие основано на компенсации недостатка синего излучения в отраженном свете, что приводит к увеличению яркости обработанной поверхности и дает эффект ослепительной белизны. Не секрет, что в рецептурах отечественных производителей изделий из ПВХ зачастую используется сырье более низкого качества, чем это необходимо. Это такие компоненты, как диоксид титана и мел. Оба эти соединения отвечают, в частности, за светостабильность и степень белизны готового изделия. Повысить потребительские качества профильно-погонажных изделий без существенного изменения принятой на производстве рецептуры возможно при введении в состав композиции оптического отбеливателя. При очень небольшом расходе (несколько граммов на 100 кг смолы ПВХ) степень белизны возрастает значительно. Например, при использовании оптического отбеливателя “Hostalux” (“Clariant”, Германия) в ПВХ степень белизны изменяется от 50 до 100 ед. при увеличении содержания отбеливателя от 50 до 250г/100 кг полимера.

Эффект оптического отбеливания успешно может быть использован при вторичной переработке пластических масс. В последнее время этому вопросу уделяется все более пристальное внимание в связи с необходимостью решения экологических проблем и явно угрожающей тенденцией к необратимому истощению природных сырьевых ресурсов. Отходы производства, пригодные к повторному использованию, образуются практически на любом предприятии. Так, в частности, норма отходов в экструзионном производстве профильно-погонажных изделий (в частности, оконные профили и вагонка из ПВХ) составляют от 2 до 5 % от общей массы выпускаемой продукции. Вторичная переработка измельченного профиля возможна, но цвет экструдированных изделий в связи с повторным нагревом композиции, как правило, не укладывается в допустимый диапазон координат цвета. Получить продукцию, экструдированную из вторичного сырья (“дробленки”) и удовлетворяющую по цвету установленным нормам, возможно с использованием оптического отбеливателя. При этом нивелируется желтоватый оттенок и выравнивается цвет профиля по длине изделия.

3.9.МОДИФИКАТОРЫ УДАРОПРОЧНОСТИ

Механизм упрочнения полимерных материалов сегодня достаточно изучен. Принцип модификации заключается в диспергировании модификаторов в полимерной матричной фазе. Частицы модификатора выполняют функцию поглощения энергии и являются препятствием на пути распространения трещины. В качестве модификаторов ударопрочности в основном используются эластомеры.

Для достижения эффективного упрочнения полимерного материала между модификатором и матрицей должна быть хорошая когезия. Недостаточная когезия может приводить к образованию пустот, что в процессе деформации вызывает образование микротрещин и концентраций напряжений. Удовлетворительная когезия может быть достигнута путем использования добавок, повышающих совместимость, либо путем введения особым образом приготовленных частиц модификатора.

Примером могут служить частицы модификатора, полученные методом эмульсионной полимеризации, имеющие оболочку и ядро, химически подходящие к непрерывной фазе, для введения в которую они предназначены.

Хорошая когезия подразумевает хорошую совместимость материалов и является важным критерием для получения оптимальных характеристик материала. Свойства конечного материала зависят от множества параметров, таких как:

- природа полимера-модификатора;
- содержание полимера молификатора;
- размер частиц и морфология;
- морфологическая стабильность.

Акриловые сополимеры

Акриловые сополимеры получают эмульсионной полимеризацией. Оболочка частицы состоит из полиметилметакрилата, что обеспечивает хорошую совместимость частиц в матрице. Эластичное ядро представляет собой бутилакрилат, повышающий ударопрочность материала.

Акриловые системы главным образом используются для упрочнения поливинилхлорида, их отличная атмосферостойкость делает эти материалы приоритетными модификаторами полимеров для наружных применений, таких как наружная обшивка стен, оконный профиль.

Бутадиен-стирольные сополимеры (структура ядро-оболочка)

Эта категория полимеров включает метилметакрилат-бутадиен-стирол (ММБС) или бутилакрилат-бутадиен-стирол (БМБС), полученные эмульсионной полимеризацией. Бутадиен-стирольные сополимеры используются для повышения ударопрочности ПВХ, а также поликарбоната, систем поликарбонат/полибутилентерефталат, поликарбонат/АВС, сополимера стирола и акрилонитрила.

Эмульсионная полимеризация позволяет получать огромное количество разновидностей комбинаций этих материалов, многие из которых серийно выпускаются в промышленности.

Термопластичные эластомеры

Термопластичные эластомеры (термоэластопласты) – это в основном несшитые блок-сополимеры стирола, такие как стирол-бутадиен-стирольный, стирол-этилен-бутадиен-стирольный эластопласты, активно используемые для модификации стирольных полимеров.

Каучуки

Эта категория включает полибутадиен, бутадиен-стирольный каучук, этиленпропиленовый каучук (ЭПК), этиленпропилендиеновый каучук (ЭПДК). Два последних семейства каучуков широко используются для модификации полипропилена. Модифицированными ЭПДК и ЭПК также возможно упрочнение полиамида.

Полиолефины

Эта категория вмещает множество полимеров: этиленвинилацетат (ЭВА), сополимер этилен-этилакрилат-малеиновый ангидрид (Э-ЭА-МАГ), этилен-этилакрилат-глицидилдиметакрилат (Э-ЭА-ГМА). Эти продукты повышают совместимость полимеров за счет наличия функциональных реакционно-способных групп и используются для модификации ударопрочности технических полимеров.

Для повышения ударопрочности непластифицированного ПВХ в настоящее время используют следующие модификаторы: метилметакрилат-бутадиен-стирол (ММБС); сополимер метилметакрилата, акрилонитрила, бутадиена и стирола (МАБС); этиленвинилацетат ЭВА; хлорированный полиэтилен (ХПЭ); АВС; акрилмодифицированный сополимер этилена и метакриловой кислоты; стиролмалеиновый ангидрид.

Список использованной литературы

1. Поливинилхлорид/ Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Пер. с англ; под ред. Г.Е.Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. -728с.
2. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1981. -368с.
3. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. – 200с.
4. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1992. -288с.

5. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979.- 272с.
6. Получение и свойства поливинилхлорида/ З.В.Попова, Н.В. Тихова; под ред. Б.Н. Зильбермана. М.: Химия, 1968. – 288с.
7. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, 248с.
8. Тиниус К. Пластификаторы / Пер. с нем. под ред. Е.Б. Гростянской. М.: Химия, 1964. -915с.
9. Производство искусственных кож. Пер. с нем./ Хуфнагель В., Леман Р., Майнель К.-Х. и др. М.: Легпромбытиздат, 1986. -248с.
10. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ. пос./ В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. - СПб.: Профессия, 2003. -728с.
11. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов/ Пер. с англ. С.В. Бронникова. – СПб.: Профессия, 2006. -280с.
12. Полимерные композиционные материалы: структура, свойство, технология: учеб. пособие/ М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. - СПб.: Профессия, 2008. - 560с.
13. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. -822с.
14. Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии. Вып. №2, 2002; № 4,5,7,8,9,10, 2003.
15. Поливинилхлорид эмульсионный. Технические условия. ГОСТ 14039-78.
16. Поливинилхлорид суспензионный. Технические условия. ГОСТ 14332-78.
17. Пластификаторы. Технические условия. ГОСТ 8728-88.
18. Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974.

Интернет-ресурсы

<http://www.rfa-engineering.ru/>

<http://www.upackgroup.ru/>

<http://www.polymerbranch.com/>

<http://www.plastinfo.ru/>

<http://www.plastics.ru>

<http://www.plasticnews.ru>

Содержание

Введение	3
1. Поливинилхлорид	4
2. Основные материалы на основе поливинилхлорида	10
3. Компоненты поливинилхлоридных композиций	16
3.1. Стабилизаторы	16
3.1.1. Антиоксиданты	17
3.1.2. Особенности термодеструкции ПВХ	24
3.1.3. Светостабилизаторы	25
3.1.4. Антиозонанты	28
3.1.5. Антирады	29
3.1.6. Биологическая деструкция полимеров	30
3.1.7. Особенности выбора стабилизаторов для ПВХ	34
3.2. Пластификаторы	43
3.3. Антипирены	51
3.4. Вспенивающие агенты	67
3.4.1. Основные типы вспенивающих агентов	69
3.4.2. Получение и переработка вспененных материалов	76
3.5. Наполнители	79
3.5.1. Виды и свойства наполнителей	79
3.5.2. Модификация наполнителей для пластмасс	87
3.6. Антиблокинги	92
3.7. Красители	95
3.8. Оптические отбеливатели	98
3.9. Модификаторы ударопрочности	99
Список использованной литературы	101

Учебное издание

Пахомов Сергей Иванович

Трифорова Ирина Павловна

Бурмистров Владимир Александрович

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 15. 09.2009. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 6,05. Уч.-изд.л. 6,71. Тираж 50 экз. Заказ

Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры
экономики и финансов ГОУВПО «ИГХТУ»
153000, Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7